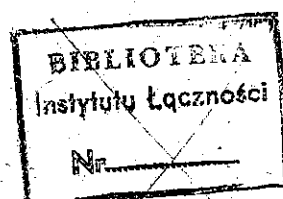


MINISTERSTWO ŁĄCZNOŚCI

PRACE INSTYTUTU ŁĄCZNOŚCI

ROK IX

ZESZYT 4(29)



WARSZAWA 1962

WYDAWNICTWA NAUKOWO-TECHNICZNE

SPIS TREŚCI

1. Jerzy Bralewski, Kalina Pakoca i Olimpia Skiba-Rogalska — Ochrona protektorowa kabli telekomunikacyjnych przed korozją	3
2. Olimpia Skiba-Rogalska — Korozja ołowiu w warunkach ochrony katodowej	55
3. Kalina Pakoca — Badania produktów korozji ołowianych powłok kabli telekomunikacyjnych	73

СОДЕРЖАНИЕ

1. Е. Бралевски, К. Пакоца и О. Скиба-Рогальска — Протекторная защита кабелей связи от коррозии	52
2. О. Скиба-Рогальска — Коррозия свинца в условиях катодной защиты	70
3. К. Пакоца — Исследования продуктов коррозии свинцовых оболочек кабелей связи	108

CONTENTS

1. J. Bralewski, K. Pakoca and O. Skiba-Rogalska — The protection of telecommunication cables against the corrosion by means of galvanic anodes	52
2. O. Skiba-Rogalska — The corrosion of lead in conditions of cathode protection	70
3. K. Pakoca — Studies of products of corrosion of lead sheaths on telecommunication cables	108

SOMMAIRE

1. J. Bralewski, K. Pakoca et O. Skiba-Rogalska — La protection des câbles des télécommunications contre la corrosion à l'aide des anodes réactives	53
2. O. Skiba-Rogalska — La corrosion du plomb en conditions de la protection cathodique	71
3. K. Pakoca — Les recherches au sujet des produits de la corrosion des enveloppes des câbles des télécommunication	108

INHALTSVERZEICHNIS

1. J. Bralewski, K. Pakoca und O. Skiba-Rogalska — Korrosionsschutz von Fernmeldekabeln mit galvanischen Anoden	53
2. O. Skiba-Rogalska — Bleikorrosion bei kathodischem Schutz	71
3. K. Pakoca — Untersuchungen von Korrosionsprodukten der Bleimäntel von Fernmeldekabeln	109

MINISTERSTWO ŁĄCZNOŚCI

PRACE
INSTYTUTU ŁĄCZNOŚCI

ROK IX

ZESZYT 4(29)

WARSZAWA 1962

WYDAWNICTWA NAUKOWO-TECHNICZNE

Komitet Redakcyjny
Redaktor naczelny — prof. mgr inż. Józef Wójcikiewicz

Redaktorzy działów:
adj. inż. Aleksy Brodowski, doc. mgr inż. Sylwester Jarkowski
doc. mgr inż. Lesław Kędzierski
Sekretarz Redakcji — Edward Tomkiel

Adres Redakcji
Instytut Łączności, Warszawa — Miedzeszyn, ul. Szachowa 1

WSZELKIE PRAWA ZASTRZEŻONE

Printed in Poland

Rysunki dostarczył Komitet Redakcyjny

WNT Warszawa 1963 r. Wydanie I. Nakład 580 egz. Ark. wyd. 8,1. Ark.
druk. 9,31/A. Format B5. Papier rotogr. kl. III, 70 g. 700 × 1000/16. Maszynopis
oddano do składania 26. 1. 63. Podpisano do druku 16. 5. 63. Druk ukończono
w maju 1963. Symbol 80325/Z1. Cena zł 30.—

Zakłady Graficzne im. M. Kasprzaka w Poznaniu — 310/63 — P-2

JERZY BRALEWSKI
KALINA PAKOČA
OLIMPIA SKIBA-ROGAŁSKA

620.193:621.315.2.021

OCHRONA PROTEKTOROWA KABLI TELEKOMUNIKACYJNYCH PRZED KOROZJĄ

Rękopis dostarczono do Komitetu Redakcyjnego 5. 4. 1962 r.

Praca niniejsza dotyczy zagadnień ochrony protektorowej telekomunikacyjnych kabli podziemnych.

Omówiono w niej korozję elektrochemiczną w gruntach oraz zasady ochrony katodowej za pomocą anod reakcyjnych. Ponadto omówiono materiały do produkcji protektorów ze szczególnym uwzględnieniem protektorów magnezowych i mas aktywujących (aktywatorów) dla nich.

Ponadto zebrano materiał dotyczący laboratoryjnych badań protektorów magnezowych i mas aktywujących. Materiał ten stanowił podstawę do zaprojektowania i wykonania ochrony za pomocą protektorów magnezowych na doświadczalnym odcinku kabla dalekosiężnego.

1. WPROWADZENIE

Prowadzone w Instytucie Łączności badania nad ochroną metalowych powłok kabli przed korozją mają na celu opracowanie materiału do produkcji protektorów (anod reakcyjnych) ze stopów magnezowych, cynkowych i aluminium, przygotowanie zestawu mas aktywujących dla wymienionych protektorów oraz zdobycie danych doświadczalnych z zabezpieczonego w ten sposób eksperymentalnego odcinka kabla dalekosiężnego.

Od wielu lat stosuje się na powłokach ołowianych kabli doziemnych odzież ochronną wykonaną z materiałów włóknistych przesycanych i polewanych substancjami bitumicznymi i smołowymi.

W ostatnich dziesięciu latach za granicą coraz częściej wprowadza się odzież z plastyków naprasowywanych na powłokę ołowianą. Odzież taka ma wiele zalet w porównaniu z tradycyjną; między innymi nie ulega gniciu w agresywnych środowiskach i posiada wysoką oporność izolacji, rzędu $10 \text{ M}\Omega \cdot \text{km}$.

W produkcji krajowych kabli dalekosiężnych dotychczas stosowano wyłącznie odzież z materiałów włóknistych (juta, papier) nasycanych zarówno substancjami smołowymi jak i bitumicznymi [1].

Badania wykazały [2], że odzież tego typu umieszczona w środowisku nawodnionym, nawet przy bardzo dobrym zaimpregnowaniu, pochłania około 60% wilgoci w przeliczeniu na suchą masę. Materiał odzieży pęcznieje w takim środowisku i staje się częściowo przepuszczalny dla wody i rozpuszczonych w niej soli. Pęcznienie odzieży jest przyczyną gwałtownego spadku jej oporności w warunkach eksploatacji. Tak na przykład oporność izolacji, która w kablach fabrycznie nowych wynosi ok. $10\,000\ \Omega \cdot \text{km}$, spada już po kilku tygodniach do wartości ok. $1\ \Omega \cdot \text{km}$, jeżeli kabel ułożony jest w terenie nawilgoconym [2].

Częste przypadki korozji na kablach dalekosiężnych, charakteryzujące się tym, że wżery występują mniej lub więcej regularnie pod zwojami taśm papierowych, przypisywano do niedawna działaniu fenolu zawartego w substancjach smołowych używanych do przesycania odzieży. Ostatnie badania [3, 12, 13, 14] wykazały jednak, że przyczyną korozji jest bakteriologiczny rozkład substancji węglowodorowej syciwa; a w dalszym ciągu substancji celulozowej juty i papieru [4] w wilgotnych warunkach glebowych.

2. KOROZJA ELEKTROCHEMICZNA W GRUNTACH I ZASADY DZIAŁANIA OCHRONY PROTEKTOROWEJ

2.1. Korozja powłoki ołowianej kabla w warunkach gruntowych

Powstanie zjawiska korozji elektrochemicznej metalowej powłoki kabla podziemnego uwarunkowane jest następującymi czynnikami:

- przewodnictwem jonowym najbliższego otoczenia kabla,
- obszarami anodowymi i katodowymi na powłoce kabla,
- dostateczną różnicą potencjałów między obszarem, z którego jony metaliczne spływają do elektrolitu, a obszarem, w którym jony płyną od elektrolitu do metalu,
- swobodnym przepływem prądu.

Wilgotna gleba stanowi dla kabli ułożonych w niej bardzo dobry elektrolit. Jest ona przewodnikiem jonowym dla powstających ogniw korozyjnych.

Zauważono, że w glebach bagiennych i torfiastych materiał bitumiczny użyty jako polewa względnie syciwo odzieży ulega stosunkowo szybkiemu rozkładowi biologicznemu. Przy badaniu przypadków korozji kabli w takich glebach stwierdzono, że substancja bitumiczna, którą polano bednarkę w czasie fabrykacji kabla, pokrywała ją tylko w niewielu miejscach, większa część polewy opadała w postaci czarnego proszku. Bednarka w niepokrytych miejscach była mocno przerdzewiała, co stwarzało dodatkowe niebezpieczeństwo ogniw korozyjnych.

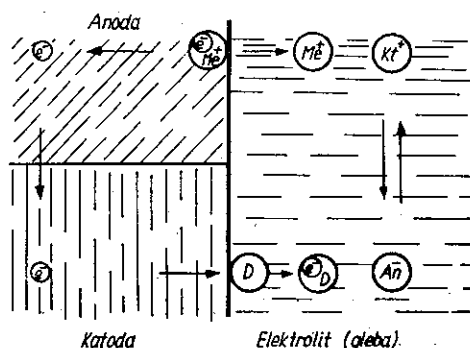
Odzież włóknista przesiąknięta wilgocią nie daje żadnego efektu ochronnego, stanowi ona dla kabla najbliższe otoczenie o przewodnictwie jonowym i stwarza sprzyjające warunki dla przepływu prądu w powstających ogniwach korozyjnych.

Przyczyny powstawania takich ogniw są różne, może to być:

- styk powłoki kabla z materiałem dającym dużą różnicę potencjałów (tzw. ogniwa bimetaliczne),
- różna koncentracja soli w glebie,
- różne napowietrzenie odcinków trasy kablowej,
- różna kwasowość albo alkaliczność odcinków trasy kablowej (na skutek ścieków przemysłowych lub na skutek nagromadzenia produktów bakteriologicznego rozkładu substancji organicznej i in.).

Stan metaliczny w większości przypadków jest z termodynamicznego punktu widzenia nietrwały. W sprzyjających warunkach metal przechodzi ze stanu metalicznego w stan jonowy, co równoznaczne jest z jego niszczeniem. Tendencja przechodzenia w stan jonowy jest różna dla różnych metali. Przybliżoną jej miarą może być potencjał elektrochemiczny. Im bardziej ujemny jest ten potencjał, tym metal posiada większą skłonność do przechodzenia w stan jonowy. Metale o bardziej ujemnym potencjale nazywamy niekiedy mniej szlachetnymi lub metalami o charakterze anodowym.

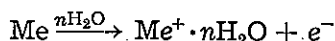
Według pojęć współczesnych, proces korozji (niszczenia) metalu w ziemi ma charakter elektrochemiczny i może być wytłumaczony na zasadzie pracy korozyjnych ogniw galwanicznych. Schemat takiego ogniwa pokazano na rys. 1.



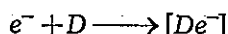
Rys. 1. Schemat pracy ogniwa korozyjnego

Przy korozji elektrochemicznej reakcję metali z otaczającym go elektrolitem rozdzielić można na dwa, w dużej mierze samodzielnie przebiegające procesy, mianowicie:

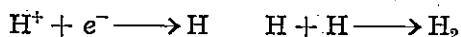
a) proces anodowy — polegający na przejściu metalu do elektrolitu w formie zhydratyzowanych jonów i pozostawieniu w metalu równoważnej ilości elektronów e^-



b) proces katodowy — polegający na asymilacji pozostałych w metalu elektronów przez depolaryzator D , tzn. przez jakikolwiek atom, cząsteczkę lub jon, który redukuje się na katodzie



W praktyce przy korozji ziemnej najczęściej mamy do czynienia z depolaryzacją wodorową, a mianowicie: jon wodorowy asymiluje elektron na katodzie redukując się do wodoru gazowego



Taki typ depolaryzacji występuje często w gruntach kwaśnych względnie przy dużych gęstościach prądu. W neutralnych elektrolitach, w obecności tlenu występuje depolaryzacja tlenowa, tzn. redukcja tlenu do jonu wodorotlenowego (OH^-).

Należy podkreślić, że materialny efekt korozji zaznacza się tylko na anodach. Na katodzie ogniwa korozyjnego, z wyjątkiem specjalnych przypadków tak zwanej korozji katodowej, nie występują żadne straty metalu. Pojawianie się korozyjnych ogniw galwanicznych na metalu, to jedna z możliwych dróg przejścia układu ze stanu termodynamicznie mniej trwałego w stan bardziej trwały — jonowy.

Elektroda metalowa zanurzona w roztworze elektrolitu przybiera pewien charakterystyczny, dla danych warunków otoczenia i dla samego metalu, potencjał. Każde przesunięcie potencjału elektrody (wychodząc ze stanu równowagi) nazywane jest polaryzacją. Zjawisko polaryzacji związane jest ściśle z procesami elektrodowymi i w dużym stopniu wpływa na proces korozji metalu. Charakter procesów zachodzących na elektrodach ogniwa korozyjnego można prześledzić więc na krzywych polaryzacyjnych, tzn. krzywych podających zależność potencjału obu elektrod od gęstości prądu płynącego w obwodzie korozyjnym.

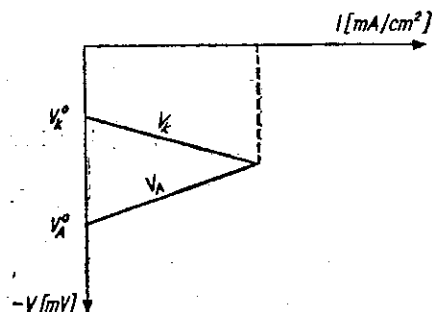
Przy polaryzacji katodowej występuje przesunięcie potencjału elektrody w stronę ujemną, przy polaryzacji anodowej w stronę dodatnią. Na rys. 2 podano przypadek, kiedy polaryzacja katodowa i anodowa są jednakowe. Punkt przecięcia obu krzywych odpowiada maksymalnemu prądowi korozyjnemu ogniwa.

Zjawisko przesunięcia potencjału elektrody przy przepływie prądu można wytłumaczyć w sposób następujący. W przestrzeni katodowej elektrony wędrują bardzo szybko do granicy metal-elektrolit gromadząc się przy niej.

Depolaryzator, jako mniej ruchliwa cząstka materialna, nie nadąża z asymilacją nagromadzonych elektronów, co jest powodem przesunięcia potencjału katody w stronę bardziej ujemną.

Odprowadzenie elektronów z przestrzeni anodowych, szybsze w porównaniu z przejściem jonów metalu do roztworu otaczającego, powoduje, że nagromadzone na powierzchni granicznej jony dodatnie przesuwają początkowy potencjał anody w stronę dodatnią.

Rys. 2. Krzywe polaryzacji elektrod
 V_A^0 — potencjał anody w otwartym obwodzie, V_K^0 — potencjał katody w otwartym obwodzie, V_K — krzywa potencjału katody, V_A — krzywa potencjału anody



Reakcja elektrodowa, jak już wspomniano powyżej, polega głównie na przenoszeniu elektronów pomiędzy elektrodą a substancjami znajdującymi się na jej powierzchni. Reakcje te są przyczyną przepływu prądu.

Polaryzacja anody i katody wpływa na proces korozji. Im większa jest polaryzacja metalu, tym większe jest przesunięcie potencjału przy przepływie prądu i tym mniejsza korozja (rys. 2).

2.2. Zasada działania ochrony katodowej za pomocą protektorów (anod reakcyjnych)

Zjawisko przesunięcia potencjału w stronę ujemną przy polaryzacji katodowej wykorzystano w dziedzinie ochrony elektrochemicznej metalu przed korozją.

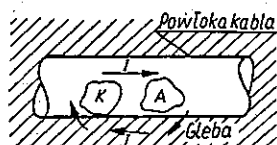
Już dawno stwierdzono, że polaryzując katodowo korodującą powierzchnię metalu hamuje się pracę mikroogniw korozyjnych.

Od strony teoretycznej zagadnienie poznano dopiero w latach 1930—1940, kiedy sformułowano podstawowe zasady ochrony, wychodząc z teorii wieloelektrodowych ogniw galwanicznych [39].

Na powierzchni metalu zanurzonego w elektrolicie tworzą się przestrzenie anodowe i katodowe, powstają mikro- lub makroogniwa, w obwodzie których płynie prąd. W metalu prąd przepływa od katody do anody, natomiast w obwodzie zewnętrznym (elektrolicie) od anody do katody (rys. 3). Wielkość natężenia prądu korozyjnego decyduje o szybkości procesu niszczenia. Natężenie tego prądu zależy od: różnicy potencjałów

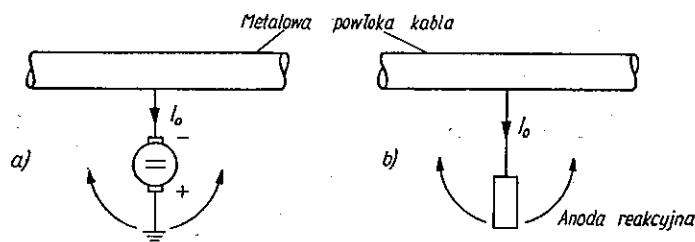
między anodą i katodą ogniwa korozyjnego, oporności między elektrodami i ich zdolności do polaryzacji.

Proces niszczenia zostaje zahamowany, gdy natężenie prądu korodującego spadnie do zera. Osiągnąć to można za pomocą zwiększenia oporności obwodu (zmniejszenia przewodnictwa środowiska) lub za pomocą zmiany początkowego potencjału anody albo katody (polaryzacji).



Rys. 3. Ogniwo korozyjne na powłoce kabla

Ochrona metalowych konstrukcji, polegająca na polaryzacji katodowej, znalazła bardzo szerokie zastosowanie. Przy tym systemie obiekt chroniony łączy się z ujemnym biegunem źródła prądu lub z metalem (stopem) o bardziej ujemnym potencjale elektrochemicznym (rys. 4a i b).

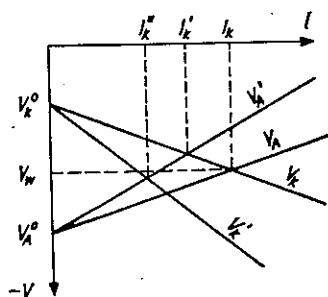


Rys. 4. Schemat ochrony katodowej metalu

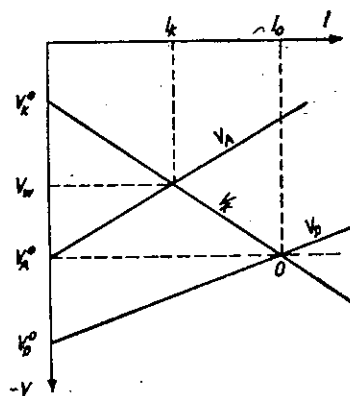
Proces polaryzacji wyjaśnia wykres na rys. 5. Początkowy potencjał anody i katody rozwartego ogniwa korozyjnego oznaczono przez V_A^0 i V_K^0 . Zwarcie obwodu ogniwa spowoduje zmianę tych potencjałów na skutek polaryzacji elektrod. Zmianę tę ilustrują: krzywa V_A dla anody i V_K dla katody (krzywe uwzględniają oporność układu). Przecięcie tych krzywych wyznacza wypadkowy potencjał V_w ogniwa korozyjnego, któremu odpowiada pewien maksymalny prąd korozyjny I_k . Potencjał wypadkowy V_w oraz prąd korozyjny uzależniony jest od nachylenia krzywych polaryzacji anodowej i katodowej. Zwiększenie polaryzacji anody, odpowiadające krzywej V_A' , zmniejszy prąd korozyjny ogniwa do wartości I_k' , a jeżeli jednocześnie nastąpi zwiększenie polaryzacji katody (krzywa V_K'), to wówczas prąd korozyjny zmaleje do wartości I_k'' .

Dla zahamowania procesu korozyjnego konieczne jest — jak już było powiedziane — aby prąd korozyjny równał się zero. Uzyskuje się to przez spolaryzowanie katody ogniwa korozyjnego prądem otrzymanym z dołączonego źródła prądu lub protektora (rys. 4). Całkowite zahamowanie pro-

cesu korozyjnego następuje wtedy, gdy prąd ochronny jest wystarczający do zatrzymania pracy mikroanod lokalnych. Tę wartość prądu ochronnego nazywa się minimalnym prądem ochronnym. Minimalny prąd ochronny I_0 można określić graficznie (rys. 6) z przecięcia krzywej V_k z prostą V_A^0-O określającą początkowy potencjał anody V_A^0 . Z wykresu widać, że minimalny prąd ochronny określany jest wartością potencjałów anody i katody oraz krzywą charakteryzującą polaryzację katody ogniwa korozyjnego. Gdy do ogniwa korozyjnego dołączyć protektor, którego potencjał V_p^0 jest niższy od potencjału anody ogniwa, to w obwodzie tego trójelektrodowego układu popłynie prąd. Natężenie tego prądu wyznaczy punkt przecięcia krzywych V_k i V_p . Jeżeli punkt przecięcia tych krzywych pokrywa się z punktem przecięcia krzywej V_k i prostej V_A^0-O to dołączony protektor dostarczy minimalny prąd ochronny. Jeżeli



Rys. 5. Krzywe polaryzacyjne ogniwa korozyjnego



Rys. 6. Krzywe polaryzacyjne ogniwa korozyjnego i protektora

punkt przecięcia krzywych V_k i V_p znajduje się powyżej prostej V_A^0-O , to ochrona jest niepełna. Korzystne jest, aby ten punkt leżał poniżej prostej V_A^0-O , to jest, aby prąd ochronny był trochę większy od minimalnego prądu ochronnego I_0 . Należy jednak zwrócić uwagę na to, że przy zbyt dużym natężeniu prądu ochronnego może wystąpić korozja katodowa ołowiu oraz wydzielanie się wodoru na metalowej powłoce kabla, co spowoduje odrywanie się warstw izolacyjnych. Zjawiska te raczej nie mają znaczenia przy ochronie protektorowej.

2.3. Kryteria ochrony katodowej

Teoretycznie jako kryterium ochrony przed korozją należałoby przyjąć stałość masy chronionej konstrukcji. Oczywiście jest jednak, że stosowanie tego kryterium w praktyce nie jest możliwe. Dlatego za kryterium ochrony przyjęto wartość potencjału polaryzacji lub gęstość prądu ochron-

nego. Określenie gęstości prądu ochronnego nie jest proste. Wylicza się ją wychodząc z całkowitego natężenia prądu i geometrycznej powierzchni metalu. Przy ustalaniu warunków ochrony według gęstości prądu konieczna jest znajomość powierzchni czynnej, która może być tysiąckrotnie większa od powierzchni mierzalnej branej do obliczeń. Gęstości prądów obliczone w tych warunkach są zwykle wyższe od rzeczywistych. Ponadto badania wykazały, że tym samym potencjałom mogą w tych samych warunkach odpowiadać różne gęstości prądu.

Obecnie jako kryterium ochrony przyjmuje się raczej wartość potencjału polaryzacji.

Na podstawie badań laboratoryjnych określono tak zwane minimalne i maksymalne potencjały ochrony dla ołowianych powłok kablowych.

Według nowych Zaleceń CCITT [5] przyjęto następujące minimalne potencjały ochrony:

dla ołowiu zakopanego w ziemi lub zanurzonego w wodzie	— 0,55
dla ołowiu w kanalizacji kablowej	— 0,60
dla żelaza i stali w ziemi lub wodzie	— 0,85
dla żelaza i stali w środowisku beztlenowym, gdzie możliwe jest działanie bakterii redukujących siarczany	— 0,95
dla żelaza i stali w środowisku silnie alkalicznym ($\text{pH} > 12$)	— 1,00

(Wartości liczbowe podano w woltach względem siarczano-miedziowej elektrody odniesienia).

Z praktyki wiadomo, że potencjał ołowianej powłoki kabla waha się nawet przy tych samych wartościach pH w szerokich granicach przy przejściu z jednego rodzaju gleby do innego oraz zależy on w dużym stopniu od aktywności biologicznej środowiska. Stosowanie więc wyżej podanego kryterium liczbowego dla ołowiu nie zawsze jest możliwe.

Compton [6] podaje, że dla osiągnięcia efektu ochrony katodowej ołowiana powłoka kabla powinna być spolaryzowana do wartości potencjału o 100 mV niższej, niż wartość potencjału ołowiu w danych warunkach.

W ostatnich pracach radzieckich [7] po raz pierwszy warunek pełnej ochrony rozpatruje się jako funkcję potencjału korodującego metalu.

Dla uzyskania minimalnego potencjału polaryzacji, autorzy cytowanej pracy proponują przesunięcie potencjału ustalającego się w danych warunkach o 40 mV w kierunku ujemnym. Maksymalny potencjał polaryzacji otrzymują przez obniżenie potencjału minimalnego o 400 mV w środowisku kwaśnym i o 500 mV w środowisku alkalicznym.

Podane wyżej wartości liczbowe określono eksperymentalnie badając efekt ochrony polaryzacji katodowej ołowiu w różnych środowiskach. Okazało się mianowicie, że zarówno w alkalicznym jak i kwaśnym środowisku przesunięcie potencjału ołowiu o 40 do 50 mV w stronę bardziej ujemnych wartości jest wystarczające dla osiągnięcia efektu ochrony.

Określenie maksymalnego dopuszczalnego potencjału polaryzacji na obołowionych kablach ważne jest z tego względu, że przy nadmiernym spolaryzowaniu ołowiu wystąpić może zjawisko tzw. korozji katodowej, a także niszczenie odzieży ochronnej na ołowiu.

3. MATERIAŁY DO PRODUKCJI PROTEKTORÓW

3.1. Warunki skutecznego działania protektorów

Z poprzednich rozważań wynika, że na anody reakcyjne muszą być stosowane metale posiadające niższy potencjał elektrodowy niż potencjał chronionej konstrukcji. Działanie protektora przeważnie jest tym skuteczniejsze, im niższy jest jego potencjał. W czasie pracy anoda reakcyjna nie może pokrywać się ochronną warstewką produktów korozji, tzn. ulegać silnej polaryzacji, gdyż zjawisko takie powoduje zmniejszenie natężenia prądu ochronnego.

Ważnym wskaźnikiem charakteryzującym metal anody jest ilość elektryczności otrzymywana w procesie jego elektrochemicznego rozpuszczania, która zależy od równoważnika elektrochemicznego.

Przy rozpuszczeniu jednostki wagowej protektora otrzymana ilość elektryczności jest tym większa, im niższy jest równoważnik elektrochemiczny ($m = K \cdot I \cdot t$). W praktyce pewna ilość materiału anody rozpuszcza się nieproduktywnie wskutek powstawania na jej powierzchni lokalnych ogniw korozyjnych. Jest to zjawisko tak zwanego samorozpuszczania się metalu. Wskutek tego niekorzystnego procesu wagowe ubytki protektora składają się z ubytków użytecznych, związanych z wytwarzaniem prądu ochronnego w obwodzie ogniwa: protektor — chroniona konstrukcja, oraz ze strat nieużytecznych związanych z wytwarzaniem prądu w obwodach mikroogniw na powierzchni protektora. Stopień użytecznego wykorzystania materiału anody określa się współczynnikiem sprawności. Współczynnik sprawności wskazuje, jaki procent metalu anody zużywa się produktywnie na wytworzenie prądu ochronnego.

Teoretyczna wydajność prądowa anody reakcyjnej jest to odwrotność równoważnika elektrochemicznego. Praktyczną wydajność prądową oblicza się z rzeczywistych strat wagowych protektora według wzoru

$$\text{wydajność prądowa} = \frac{I \cdot t}{m}$$

gdzie:

- I — natężenie prądu w ogniwie protektor — chroniona konstrukcja,
- t — czas pracy protektora,
- m — wagowe ubytki protektora.

W technice ochrony protektorowej, jako materiały na anody reakcyjne, stosuje się cynk, glin, magnez i ich stopy.

3.2. Protektory cynkowe

Cynk jest tanim i dostępnym materiałem, dlatego wykorzystanie tego metalu do produkcji protektorów byłoby bardzo celowe. Protektory cynkowe mają jednak ograniczony zakres stosowania.

Przyczyną tego jest ich stosunkowo mały ujemny potencjał. Ponadto w przypadku protektorów cynkowych obserwuje się często zanik ochronnego działania, na skutek pokrywania się protektora pasywną warstwą zasadowego węglanu cynku, ściśle przylegającą do powierzchni metalu. Aby zapobiec powstawaniu tych pasywnych warstw, protektor umieszcza się w odpowiednio dobranym aktywatorze. Jako materiał protektorowy polecany jest powszechnie cynk o wysokiej czystości 99,99%, przy tym ogranicza się zawartość żelaza, jako najbardziej szkodliwej domieszki, do 0,0014%.

W ostatnich latach nasz przemysł okrętowy stosuje z dużym powodzeniem stop cynku zawierający kadm i glin. W warunkach morskich współczynnik sprawności anod z tego stopu wynosi 90÷98%; w warunkach gruntowych nie były one jeszcze badane.

Dane elektrochemiczne czystego cynku są następujące:

potencjał normalny	— 0,762 V
w przeliczeniu na elektrodę kalomelową nasyconą	— 1,002 V
równoważnik elektrochemiczny	1,220 g/A godz
teoretyczna wydajność prądowa	820 A · godz/kg

3.3. Protektory glinowe

Protektory glinowe, mimo taniego surowca, nie są jeszcze dotychczas stosowane. Stwierdzono, że potencjał protektorów wykonanych z czystego glinu w warunkach pracy w ziemi zmienia się w czasie i na ogół jest niewystarczający dla zapewnienia pełnej ochrony konstrukcji. Stosowanie różnych aktywatorów nie dało pozytywnych wyników.

Próby zastosowania stopu glinu z cynkiem o 5% zawartości cynku i umieszczenie protektora w odpowiedniej masie aktywującej dały nieco lepsze wyniki. Otrzymano wysoki współczynnik sprawności protektora i niski potencjał elektrodowy, jednakże i w tych warunkach anoda po upływie stosunkowo krótkiego czasu ulegała silnej polaryzacji.

Dane elektrochemiczne czystego glinu są następujące:

potencjał normalny	— 1,67 V
w przeliczeniu na elektrodę kalomelową nasyconą	— 1,91 V
równoważnik elektrochemiczny	0,3354 g/A godz
teoretyczna wydajność prądowa	2982 A · godz/kg

3.4. Protektory magnezowe i anodowa korozja magnezu

Ze wszystkich metali stosowanych jako anody reakcyjne magnez do chwili obecnej daje najlepsze wyniki.

Dane elektrochemiczne czystego magnezu są następujące:

potencjał normalny	— 2,37 V
w przeliczeniu na elektrodę kalomelową nasyconą	— 2,58 V
równoważnik elektrochemiczny	0,4537 g/A godz
teoretyczna wydajność prądowa	2204 A · godz/kg

Anody reakcyjne produkuje się zwykle ze stopów magnezowych zawierających glin i cynk. Magnez czysty, a szczególnie magnez techniczny zawierający zanieczyszczenia (żelaza, niklu, miedzi) ulega bardzo silnej korozji, a współczynnik sprawności anod wykonanych z technicznego magnezu jest bardzo niski i wynosi średnio 15—20%.

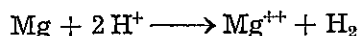
Odporność korozyjna stopów magnezowych przewyższa odporność magnezu technicznego, a współczynnik sprawności wynosi 45—55%.

Do zabezpieczenia pierwszego doświadczalnego odcinka kabla daleko-siężnego Instytut Łączności zastosował anody ze stopu magnezowego MgAl6Zn3.

Stop taki polecany jest przez zagranicznych specjalistów, zajmujących się ochroną protektorową podziemnych urządzeń. Dobór składników stopu oparty jest nie tylko na pozytywnych wynikach prób terenowych, znajduje on również potwierdzenie z punktu widzenia teorii mechanizmu anodowej korozji magnezu [8].

Anodowe rozpuszczanie magnezu i jego stopów przebiega głównie z wodorową depolaryzacją; rola tlenu jest nieznaczna.

W roztworach wodnych elektrolitów rozpuszczanie z wydzielaniem wodoru przebiega według reakcji



Wodór wydziela się na katodowych wtrąceniach w stopie. Na powierzchniach anodowych następuje przechodzenie w roztwór jonów magnezowych, które reagując z jonami OH^- tworzą $\text{Mg}(\text{OH})_2$ — najbardziej typowy produkt korozji magnezu.

Jeżeli w ośrodku atakującym znajdują się inne jony, np. Cl^- , SO_4^{--} , to powstaje wówczas rozpuszczalny chlorek względnie siarczan magnezu.

Szybkość procesu korozji magnezu regulowana jest zarówno przez procesy anodowe, jak i katodowe na jego powierzchni.

Hamowanie procesu anodowego jest powodowane powstawaniem w sprzyjających warunkach ochronnych pasywujących błonek.

Szybkość procesu katodowego zależy od pracy mikrokatod; mikrokatody, na których nad napięcie wodoru jest niskie, wywołują zwiększenie szybkości korozji.

Rozpuszczanie się magnezu zależy w dużym stopniu od pH atakującego ośrodka. W roztworach kwaśnych proces rozpuszczania się magnezu jest bardzo intensywny, co związane jest z łatwą rozpuszczalnością w tych warunkach ochronnej warstewki wodorotlenku magnezu. W roztworach neutralnych i zasadowych, wskutek większej trwałości ochronnej warstewki następuje hamowanie procesu rozpuszczania. Wartość ustalającego się potencjału elektrodowego zależy od tego, który z procesów (anodowy czy katodowy) wywiera większy wpływ na zjawisko rozpuszczania się magnezu.

Intensywny proces anodowy powoduje przesunięcie wypadkowego potencjału układu w stronę ujemną, natomiast depolaryzacja katodowa charakteryzująca się wzmożoną pracą mikrokatod przesuwa ten potencjał w stronę dodatnią.

Ogólnie można powiedzieć, że szybkość korozji regulowana jest wieloma procesami często o przeciwnych kierunkach działania. Z jednej strony działają czynniki wzmagające proces, jak uszkodzenie ochronnej błonki i pojawienie się na powierzchni katodowej wtrąceń o niskim nad napięciu wodoru, z drugiej strony wpływają czynniki hamujące, jak powstawanie trwałych ochronnych warstewek produktów korozji, usuwanie się z powierzchni aktywnych katodowych wtrąceń, zmiany pH środowiska i inne.

Ochronne działanie produktów korozji można ocenić porównując potencjały elektrody pokrytej pasywowującą warstewką i elektrody, z której usunięto tę warstewkę. Tak na przykład w środowisku neutralnym zmiana potencjału wynosi 60–80 mV.

Na najbardziej typowych dla magnezu katodowych wtrąceniach nad napięcie wodoru (w słabo alkalicznym roztworze 0,5% NaCl przy gęstości prądu 3 mA/cm²) wynosi [8]:

Fe ... 0,485 V

Cu ... 0,670 V

Al ... 0,865 V

Magnez techniczny zawierający katodowe zanieczyszczenia silniej koroduje niż magnez czysty. Dla stopów magnezowych charakterystyczna jest dosyć znaczna korozja w początkowym okresie, później proces ulega hamowaniu wskutek powstawania pasywujących warstw produktów korozji. Odporność korozyjna stopów magnezu znacznie przewyższa odporność magnezu technicznego. Jednym ze składników stopu pasywującym metal jest mangan. W czasie korozji stopu powstają warstewki Mn(OH)₂ znacznie odporniejsze korozyjnie od warstewek produktów korozji samego

magnezu. Poza tym mangan tworzy związki z żelazem, na których nad napięcie wodoru jest wyższe niż na samym żelazie.

Stwierdzono, że duża zawartość glinu zmniejsza odporność korozyjną i dlatego na przykład stop magnezowy o zawartości 9,0% glinu wykazuje mniejszą odporność niż stop o zawartości 6,4% glinu.

Magnez czysty posiada bardziej ujemny potencjał elektrodowy niż magnez techniczny, a mimo to ma większą odporność korozyjną. Znaczną odporność korozyjną czystego magnezu tłumaczy się hamowaniem procesów katodowych wskutek nieznacznej ilości wtrąceń katodowych. Ta polaryzacja katodowa zmniejszająca szybkość korozji jednocześnie przesuwca ogólny potencjał korozyjnego układu w stronę ujemną.

W procesie anodowej korozji magnezu znaczna ilość metalu rozpuszcza się nieproduktywnie na skutek lokalnej korozji własnej (samorozpuszczanie się magnezu). Wielkość samorozpuszczania się magnezu w porównaniu z innymi metalami jest bardzo znaczna. Tomaszow, Komissarowa i Timonowa [8] badali anodową korozję magnezu przy zastosowaniu zewnętrznego źródła prądu. Stwierdzili oni, że samorozpuszczanie się magnezu jest proporcjonalne do gęstości prądu anodowego i że np. w zakresie od 0,5—50 mA/cm², na każde 182 części wagowe rozpuszczającego się magnezu 82 części rozpuszczają się nieproduktywnie.

Znajomość opisanych procesów zachodzących przy anodowym rozpuszczaniu magnezu ułatwia dobór najkorzystniejszych warunków dla pracy anod reakcyjnych. Protektory powinno się wykonywać ze stopów magnezowych, gdyż zastosowanie magnezu technicznego spowodowałoby bardzo szybkie i nieproduktywne zużycie się anody. Ilość katodowych zanieczyszczeń w stopie (szczególnie żelaza) powinna być zredukowana do minimum. Korzystna jest zawartość w stopie manganu, który zmniejsza szkodliwe działanie żelaza. Stop protektorowy nie powinien zawierać zbyt dużej ilości glinu. Dla uniknięcia zjawisk pasywacji, elektrody magnezowe nie powinny pracować w środowiskach alkalicznych.

3.5. Aktywatory

Protektor przed dołączeniem do chronionej konstrukcji umieszczany jest zwykle w specjalnej masie aktywującej. Jest to mieszanina gliny, gipsu i siarczanów sodu, magnezu lub potasu. Aktywator taki spełnia zasadniczo dwa zadania:

- 1) zapewnia równomierną pracę protektora,
- 2) zmniejsza oporność układu.

Rola poszczególnych składników aktywatora nie jest jeszcze dokładnie zbadana. Ogólnie można powiedzieć, że drobnoziarnista glina wchodząca w skład aktywatora, dzięki swojej koloidalnej strukturze opóźnia wymywanie łatwo rozpuszczalnych soli aktywatora przez wody gruntowe,

utrzymuje równomierną wilgotność i stałą przewodność, przedłuża okres pracy aktywatora.

Gips jako substancja trudno rozpuszczalna jest jak gdyby magazynem jonów siarczanowych, zapewniając stale jednakowe stężenie tych jonów w otoczeniu protektora. Ponadto gips łatwo absorbuje wilgoć z otoczenia utrzymując ją dłużej niż większość gruntów.

Przy doborze składu aktywatora zawsze należy brać pod uwagę, że obniżenie zawartości gipsu skraca okres jego aktywnej pracy, co tłumaczy się szybszą wymywalnością pozostałych w nim soli.

Siarczany magnezu, sodu lub potasu dają z produktami korozji protektora łatwo rozpuszczalne związki; przesuwają w kierunku bardziej ujemnym potencjał roboczy protektora, zapobiegają jego polaryzacji, zwiększają przewodnictwo elektryczne w najbliższym otoczeniu anody.

Firmy zagraniczne najczęściej polecają gotowe anody reakcyjne, w których protektor magnezowy osadzony jest centrycznie w sproszkowanym, suchym aktywatorze ubitym w worku. Koszt takiej anody reakcyjnej jest wyższy, lecz są one łatwe w transporcie i wygodne do instalowania na miejscu przeznaczenia.

Typowe mieszanki aktywatorów zalecanych przez zachodnio-europejskich producentów składają się z trzech części suchego, sproszkowanego bentonitu i jednej części gipsu ($2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) lub z dwóch części bentonitu i jednej części gipsu. Mieszanki te nadają się zarówno dla protektorów magnezowych jak i cynkowych.

W literaturze radzieckiej polecane są w zależności od warunków gruntowych mieszanki, których skład podano w tabl. 1.

Tablica 1

Mieszanki aktywatorów dla protektorów magnezowych i cynkowych

Lp.	Skład aktywatora w % wag.				Zakres stosowania
	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	głina	
1	—	35	15	50	w gruntach suchych o oporności właściwej powyżej $20\Omega\cdot\text{m}$
2	—	25	25	50	w gruntach nawodnionych
3 ¹⁾	15	20	15	50	
4 ¹⁾	25	—	25	50	

¹⁾ Wprowadzenie siarczanu sodu do aktywatora obniża współczynnik sprawności protektorów magnezowych (zwłaszcza przy małych gęstościach prądu anodowego) i zalecane jest tylko w przypadku dużych oporności gleb.

Bentonit

Podstawowym składnikiem aktywatora jest drobno ziarnista glinka — bentonit. Bentonit jest naturalnym, koloidalnym, uwodnionym krzemianem glinu. Pod względem chemicznym podobny jest do kaolinu. Różni się od niego własnościami fizycznymi, mianowicie wielkością cząstek i zdolnościami absorpcyjnymi.

Bentonit w środowisku wodnym pęcznieje i zwiększa w znacznym stopniu swoją objętość, ponadto posiada zdolność wymiany kationów.

Iły bentonitowe, składające się głównie z montmorylonitu, zawierają na 100 g substancji ok. 60—100 mg — równoważników kationów wymienionych, głównie Ca^{++} , K^+ , Na^+ .

Wielkość cząstek bentonitu, tak jak wszystkich materiałów ilastych, nie przekracza 2 μ .

Do minerału mogą przenikać tylko drobiny o charakterze polarnym, co prowadzi do jednokierunkowego pęcznienia. W większości związków wykazujących zdolność do jednokierunkowego pęcznienia, pojedyncze pakiety mają ładunek ujemny. Są to jak gdyby makroaniony związane ze sobą siłami elektrostatycznymi poprzez zlokalizowane między nimi kationy wymienne.

Po odwodnieniu bentonitu w temperaturze 500°C traci on zdolność pęcznienia w wodzie.

W Polsce złoża bentonitu spotykane są w kieleckim i na Podkarpaciu w okolicach Grybowa. Glinki podkarpackie wykryto stosunkowo niedawno; przebadane były one w laboratorium Karpackiej Stacji Polowej w Krakowie [9]. Glinki te odznaczają się wysoką jednorodnością i zdolnością wymiany kationów.

Bentonity podkarpackie użyto w Instytucie Łączności do sporządzenia pierwszych doświadczalnych anod reakcyjnych.

Trudności związane ze zdobyciem bentonitu zmuszają często wykonawców do szukania glin zastępczych. Stosuje się wtedy tłuste, ciężkie iły, występujące w wielu obszarach cegielnianych.

Iły te nie posiadają już własności pęcznienia, ani własności przyciągania cząstek dodatnich w środowisku wodnym. Utrzymują jednak wilgoć w otoczeniu protektora. Gliny takie, aby mogły dobrze spełnić swoje zadanie w masie aktywującej powinny mieć możliwie małą zawartość piasku oraz mechanicznych domieszek. Powinny one stosunkowo dobrze chłoniąć wilgoć z otoczenia i utrzymywać ją możliwie długo w okresie suszy.

Gips ($2 \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

Gips jest minerałem bardzo rozpowszechnionym w kraju. Jest tani i łatwo dostępny. Gips stanowi materiał wiążący w masie aktywującej.

Do sporządzenia mieszanek aktywatora używa się przeważnie gipsu budowlanego. Gips taki określany jest wzorem: $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Po wchłonięciu wody przechodzi on przy zwiększeniu objętości w siarczan dwuwodny: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Rozpuszczalność gipsu w wodzie jest stosunkowo mała i wynosi w materiale utwardzonym 2,5 g/l wody. W tabl. 2 podano własności gipsu budowlanego.

Tablica 2

Własności gipsu budowlanego [10, 11]

Wiązanie	Czas (minuty)	Stopień zmielenia	Pozostałość na sicie w % wag. nie więcej niż
a) początek nie wcześniej niż po upływie	5	Sito o wymiarze oczka kwadrato- wego mm	
b) koniec			
nie wcześniej niż po upływie	10	1,0	0,5
nie później niż po upływie	30	0,2	20

Gips budowlany można transportować luzem lub w papierowych workach. Należy chronić go przed wilgocią.

Sole przewodzące

Jako sole przewodzące używane są najczęściej siarczany magnezu, sodu i potasu. Są to białe krystaliczne substancje, łatwo rozpuszczalne w wodzie. Często występują w postaci uwodnionej, jako: $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Siarczan potasu (K_2SO_4) jest używany niekiedy w masach aktywujących zamiast siarczanu sodowego. Przy sporządzaniu mas aktywujących używa się zwykle soli o czystości technicznej.

4. OPRACOWANIE PROTEKTORÓW PRZEZNACZONYCH DO OCHRONY DOŚWIADCZALNEGO ODCINKA KABLA

4.1. Stop protektorowy

Jak już wspomniano, do zabezpieczania doświadczalnego odcinka kabla dalekosieijnego wybrano anody ze stopu magnezowego. Opracowano wymagania, w których podano skład odlewu oraz wskazówki dotyczące makro i mikrostruktury.

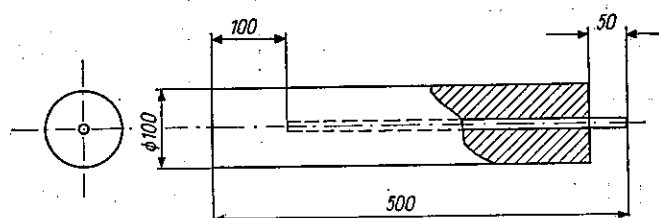
Ustalono, że elektrody mają być wykonane ze stopu MgAl6Zn3 z wtopionym ocynkowanym prętem stalowym według rys. 7.

Skład stopu magnezowego w procentach, według opracowanych wymagań, powinien być następujący:

Al	Zn	Mn	Fe	Cu	Ni	Si	Inne	Mg
5—6,5	2—4	0,25—0,60	do 0,02	do 0,02	do 0,001	do 0,03	do 0,05	reszta

W przypadku gdy zanieczyszczenie żelazem przekracza 0,01%, ilość manganu nie może być mniejsza niż 0,4%.

Dla zbadania celowości pasywowania względnie skórowania powierzchni protektorów wystawiono trzy anody na działanie czynników atmosferycznych. Po upływie czterech miesięcy anody poddano oględzinom.



Rys. 7. Przekrój elektrody magnezowej

Stwierdzono, że powierzchnie wszystkich badanych anod zachowują się jednakowo. Warstewka pasywująca po upływie krótkiego czasu została wymyta przez deszcze. Wobec powyższego uznano, że pasywowanie i skórowanie elektrod podwyższa jedynie koszt produkcji a nie spełnia zadania ochrony protektora przed działaniem wpływów atmosferycznych w czasie magazynowania.

Po sprawdzeniu cech fizycznych oraz składu chemicznego przystąpiono do prób laboratoryjnych określenia skuteczności działania protektora.

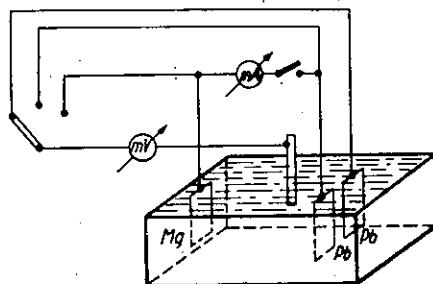
Zestawiono ogniwo elektroda magnezowa — elektroda ołowiana w 0,05 n HNO_3 i notowano natężenie prądu, zmiany potencjałów oraz straty wagowe. Równocześnie prowadzono obserwacje na płytce ołowianej nie chronionej protektorem, zanurzonej w tym samym elektrolicie. Zestaw pomiarowy przedstawiono schematycznie na rys. 8.

Wyniki badań zestawiono w tabl. 3 i 4 (podano średnie z pomiarów prowadzonych w ciągu 212 godz).

Przeprowadzone badania wykazały, że protektor magnezowy, nawet w środowisku bardzo agresywnym w stosunku do ołowiu (kwas azotowy), stanowi skuteczną ochronę. Przy zastosowaniu ochrony protektorowej nastąpiła silna polaryzacja i potencjał płytki ołowiu przesunął się o 378 mV, dzięki czemu szybkość rozpuszczania ołowiu zmniejszyła się 100-krotnie. Należy zaznaczyć, że w zastosowanym środowisku (0,05 n HNO_3) proces samorozpuszczania magnezu przebiega bardzo energicznie.

W środowisku kwaśnym o dużym stężeniu jonów wodorowych praca mikrokatod jest bardzo intensywna.

Mikrokatody zachowują swoją aktywność, gdyż nie zachodzi zupełnie proces pasywowania ich ochronnymi błonkami, a wskutek niczym nie hamowanego rozpuszczania się metalu na powierzchni jego pojawiają się nowe mikrokatody.



Rys. 8. Zestaw pomiarowy do określenia skuteczności działania protektora magnezowego

Mimo wzmożonego procesu rozpuszczania się magnezu, wskutek depolaryzacji katodowej, zmierzony potencjał -917 mV (względem elektrody wodorowej) jest mniej ujemny niż potencjały podawane w literaturze dla środowisk mało agresywnych. Na przykład potencjał takiego samego stopu, jaki użyto w doświadczeniu w środowisku $0,5\%$ NaCl, wynosi -1248 mV (względem elektrody wodorowej). Tłumaczy się to tym, że w roztworze kwaśnym silna depolaryzacja katodowa odsłaniając czynne mikrokatody (o dodatnim potencjale) przesuwają ogólny potencjał układu w kierunku dodatnim.

4.2. Aktywatory (masy aktywujące)

W pracach nad przygotowaniem zestawu aktywatora dla anod magnezowych przebadano różne mieszanki polecane przez zagranicznych producentów anod reakcyjnych.

Przygotowywano mieszanki gipsu z bentonitem, gipsu z glinami tłustymi oraz innymi dodatkami.

Aktywatory przygotowywano w różnej postaci, a mianowicie:

- w postaci zmielonej suchej mieszaniny składników, ubijanej w worku jutowym dokoła centrycznie umieszczonej anody,
- suchą zmieloną mieszaninę składników umieszczano oddzielnie w workach w ilości przeznaczonej na jedną anodę,
- przygotowywano także mieszanki aktywatora w postaci suchej, zmielonej, ubitej w worku jutowym dokoła elektrody masy, utwardzonej powierzchniowo przez zanurzenie worka w wodzie,
- przygotowywano aktywator w postaci rzadkiej masy wlewanej do metalowej formy, w której uprzednio umieszczono elektrodę; po zwią-

zaniu gipsu formę zdejmowano i otrzymywano bloki elektrod z masą aktywowującą utwardzoną całkowicie.

Pierwsze doświadczalne protektory przygotowano z masą aktywującą bentonitowo-gipsową, stanowiącą jeden blok z elektrodą.

Do sporządzenia masy użyto bentonit ze złóż podkarpackich. Bentonit ten posiada bardzo dobre charakterystyki fizyko-chemiczne, a mianowicie bardzo małe zapiaszczenie i wysoką jednorodność.

Równocześnie prowadzono badania nad zastosowaniem dla produkcji aktywatorów innych glin, możliwie zbliżonych własnościami do bentonitu.

Występujące bardzo często w kraju tłuste iły, jak już wspomniano, nie posiadają własności pęcznienia, którą ma bentonit, w związku z czym charakteryzują się mniejszą chłonnością wody.

Przebadano pewną ilość tych glin. Próbkę pobierano z pokładów ilastych różnych cegielni. Z przeprowadzonych badań wynika, że niektóre z glin można użyć jako materiał zastępujący bentonit w produkcji aktywatora.

Opracowano następujące mieszanki aktywatorów dla protektorów magnezowych:

- 1) bentonit + gips + siarczan magnezu w stosunku wagowym 5 : 3 : 2,
- 2) bentonit + gips + siarczan magnezu + siarczan sodu w stosunku wagowym 5 : 3,6 : 0,6 : 0,8,
- 3) ił szary nr 2 z cegielni Radziejowice + gips + siarczan magnezu w stosunku wagowym 5 : 3 : 2,
- 4) bentonit + gips w stosunku wagowym 1 : 1.

W celu znalezienia materiału zastępującego bentonit w masach aktywujących przebadano 11 gatunków glin. Badania te obejmowały analizę składu chemicznego oraz własności fizyko-chemiczne poszczególnych próbek.

Wyniki badań zestawiono w tabl. 5 i 6.

Opis próbek:

- Nr 1. Ił szary z cegielni Radziejowice.
- Nr 2. Ił szary z cegielni Radziejowice.
- Nr 3. Ił czarny z cegielni Radziejowice.
- Nr 4. Ił czerwony z cegielni Radziejowice.
- Nr 5. Ił szary z cegielni Władysławowo II.
- Nr 6. Ił szaro-brązowy z cegielni Henryków.
- Nr 7. Bentonit podkarpacki (Polana).
- Nr 8. Szary łupek karboński z klinkierni Grodków.
- Nr 9. Ił szary z Trepczy k. Sanoka.
- Nr 9a. Jak wyżej, wysuszony i zmielony w cegielni.
- Nr 10. Ił szary z cegielni „Jasień” k. Brzeska.

Nr 11. Il czerwony z cegielni w Brzegu Dolnym.

Nr 11a. Jak wyżej, zmielony i wysuszony w cegielni.

Przytoczone w tablicach dane wskazują, że najlepsze własności kwalifikujące do zastosowania w mieszankach wypełniaczy posiadają obok bentonitu gliny nr 11, 3 i 2.

Tablica 5

Zestawienie wyników analizy chemicznej glin

Nr próbki	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	CO ₂
1	62,82	—	19,41	3,83	—	—	1,83	0,79	—	—	0,82
2	73,04	—	15,61	2,99	—	—	1,21	0,74	—	—	4,17
3	51,64	—	37,50	3,78	—	—	1,82	1,70	—	—	4,00
4	69,89	—	19,07	4,30	—	—	1,11	0,93	—	—	6,52
5	50,96	—	24,83	3,86	—	—	3,18	9,68	—	—	10,57
6	54,63	—	14,25	2,14	—	—	2,67	10,15	—	—	9,67
7	59,49	0,34	19,45	5,57	1,64	0,11	4,12	4,00	0,30	0,74	2,97
8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,70
9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,11
10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4,62
11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,66
11a	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,66

Uwaga. Wartości liczbowe podano w % wagowych, w przeliczeniu na suchą substancję. „—” oznacza, że nie wykonano oznaczenia.

Tablica 6

Zestawienie wyników analizy fizykochemicznej glin

Próbka gliny	Maksymalna pojemność H ₂ O w %	Zawartość frakcji pozostającej na sicie o wymiarach 0,06 mm oczka kwadratowego (zapiaszczenie) w %	Granica plastyczności w %	Szybkość odstawiania wody po 48 godz w %	pH
1	43,4	11,45	—	—	8,2
2	41,9	2,65	—	—	8,4
3	44,9	0,49	—	—	8,2
4	38,2	5,95	—	—	7,2
5	37,1	0,80	—	—	8,2
6	42,0	1,35	—	—	8,3
7	52,7	0,65	—	—	8,3
8	37,7	8,80	18,3	96,7	7,3
9	trudno chłonie	1,00	17,7	84,3	9,3
9a	nie chłonie	11,70	—	—	9,3
10	38,1	3,40	16,4	96,7	7,3
11	51,5	0,40	23,4	100,0	7,2
11a	36,6	16,80	17,1	100,0	7,2

Mają one stosunkowo wysoką maksymalną pojemność wodną i małe zapiaszczenie. Próbka nr 6 zawiera dużo węglanów (9,7% CO_2). Ponieważ węglany mogą oddziaływać niekorzystnie na pracę anody magnezowej, glinę tę można polecać w ostateczności.

Niektóre cegielnie mają możliwość wysuszenia i zmielenia materiału ilastego; trzeba tu zaznaczyć, że wysuszony w cegielniach materiał zmienia niekorzystnie swoje własności. Fakt ten zaobserwowano na materiale ilastym z Trepczy (próbka nr 9) wysuszonym i zmielonym w cegielni dębickiej (próbka nr 9a). Materiał przesuszony stracił zupełnie chłonność wody, a ilość frakcji grubo ziarnistej, którą w analizie sitowej określa się mianem zapiaszczenia, wzrosła od 1,0% w ilach suszonych na powietrzu do 11,7% w materiale przesuszonym na piecach węglowych. Podobnie jest z próbką nr 11. Materiał ilasty przed suszeniem posiada wartość maksymalnej pojemności wodnej zbliżoną do bentonitu, a zapiaszczenie niższe niż bentonit. Po wysuszeniu i zmieleniu wartości te zmieniają się w sposób bardzo niekorzystny. Zapiaszczenie wzrasta do 16,8%, a pojemność wodna spada do 36,6%. Wynika z tego, że suszenie glin dla wypełniaczy nie powinno być prowadzone nad otwartym ogniem względnie na blachach ułożonych bezpośrednio na paleniskach. Taki sposób suszenia jest prawdopodobnie przyczyną niekorzystnych zmian surowca.

Możliwe jest, że wskutek miejscowych przegrzań do wyższych temperatur glina zmienia swoje własności koloidalne, a poza tym ulega spiekaniu.

Jak już wspomniano, masa aktywująca powinna zapobiegać tworzeniu się na powierzchni protektora pasywującej błonki produktów korozji, a więc zapobiegać polaryzacji anody. Jako jedną z metod porównywania skuteczności działania masy aktywującej przyjęto metodę określania polaryzacji elektrod magnezowych umieszczanych w masach o różnym składzie chemicznym (tabl. 7).^a

Skład chemiczny mas aktywujących

Tablica 7

Nr próbki	ben-tonit	il szary nr 2 [Radziejowice]	Składniki w % wagowych			
			gips	siarczan magnezu uwodniony $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	siarczan magnezu bezwodny MgSO_4	siarczan sodu uwodniony $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
1	50		30	20		
2	50		36		6	8
3		50	30	20		
5	50		50			

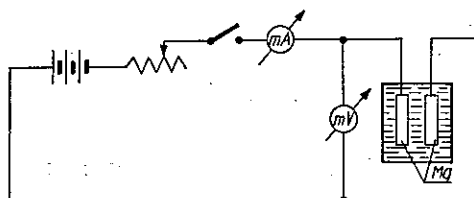
Zasada metody polega na założeniu, że im stopień polaryzacji elektrody magnezowej będzie wyższy, tzn. im większe będzie przesunięcie elektrodowego potencjału metalu przy przepływie prądu, tym mniej skuteczne będzie działanie masy aktywującej.

Przebieg krzywych polaryzacji określi więc przydatność wypełniacza.

Doświadczenie prowadzono w następujący sposób: w badanej masie umieszczano dwie elektrody magnezowe o powierzchni roboczej $60,3 \text{ cm}^2$. Przy przepuszczaniu prądu jedna z elektrod polaryzuje się anodowo, a druga katodowo.

Zestaw pomiarowy przedstawiono schematycznie na rys. 9.

Rys. 9. Zestaw pomiarowy do określenia aktywności mieszanki aktywatora



Pomiary różnicy potencjałów w zależności od gęstości prądu przeprowadzono po 24-godzinnym przebywaniu elektrod w masie aktywującej i po 1 miesiącu.

Wyniki pomiarów zestawiono w tabl. 8.

Tablica 8

Wyniki badań polaryzacji elektrod w masach aktywujących

Natężenie prądu mA		0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
Gęstość prądu j mA/cm ²		0,0083	0,0176	0,0249	0,0332	0,0415	0,0498	0,0581	0,0664	0,0747	0,0830
ΔV [mV]	Nr 1 po 24 godz po 1 mies.	404 400	492 550	546 650	595 700	644 700	686 750	736 800	775 850	820 900	871 1000
	Nr 2 po 24 godz po 1 mies.	186 233	276 437	290 578	318 720	340 873	356 1020	360 1133	366 —	370 —	381 —
	Nr 3 po 24 godz po 1 mies.	285 350	367 500	478 650	524 800	560 1000	597 1300	627 1600	660 2000	692 2600	722 3050
	Nr 5 po 24 godz po 1 mies.	145 3000	363 5000	510 7000	638 9000	695 10000	788 11500	826 —	899 —	977 —	1033 —

Z otrzymanych wartości różnicy potencjałów w zależności od gęstości prądu wykreślono krzywe charakteryzujące polaryzację elektrod (rys. 10.)

Kąt nachylenia krzywej do osi odciętych obrazuje aktywność masy. Im kąt ten jest mniejszy, tym większa jest aktywność masy (mniejsza polaryzacja elektrod).

Z krzywych na rys. 10 wynika, że wszystkie badane masy wykazują większą aktywność w początkowym okresie (pomiaru po 24 godzinach przebywania elektrod w masie aktywującej). Porównując przebieg krzywych w tym okresie dla poszczególnych mas można powiedzieć, że najaktywniejszą z nich jest masa nr 2 zawierająca w swym składzie siarczan sodu.

Masy nr 1 i 3 różniące się tylko gatunkiem gliny mają podobny przebieg krzywych, a najmniej aktywna jest masa nr 5 nie zawierająca rozpuszczalnych soli.

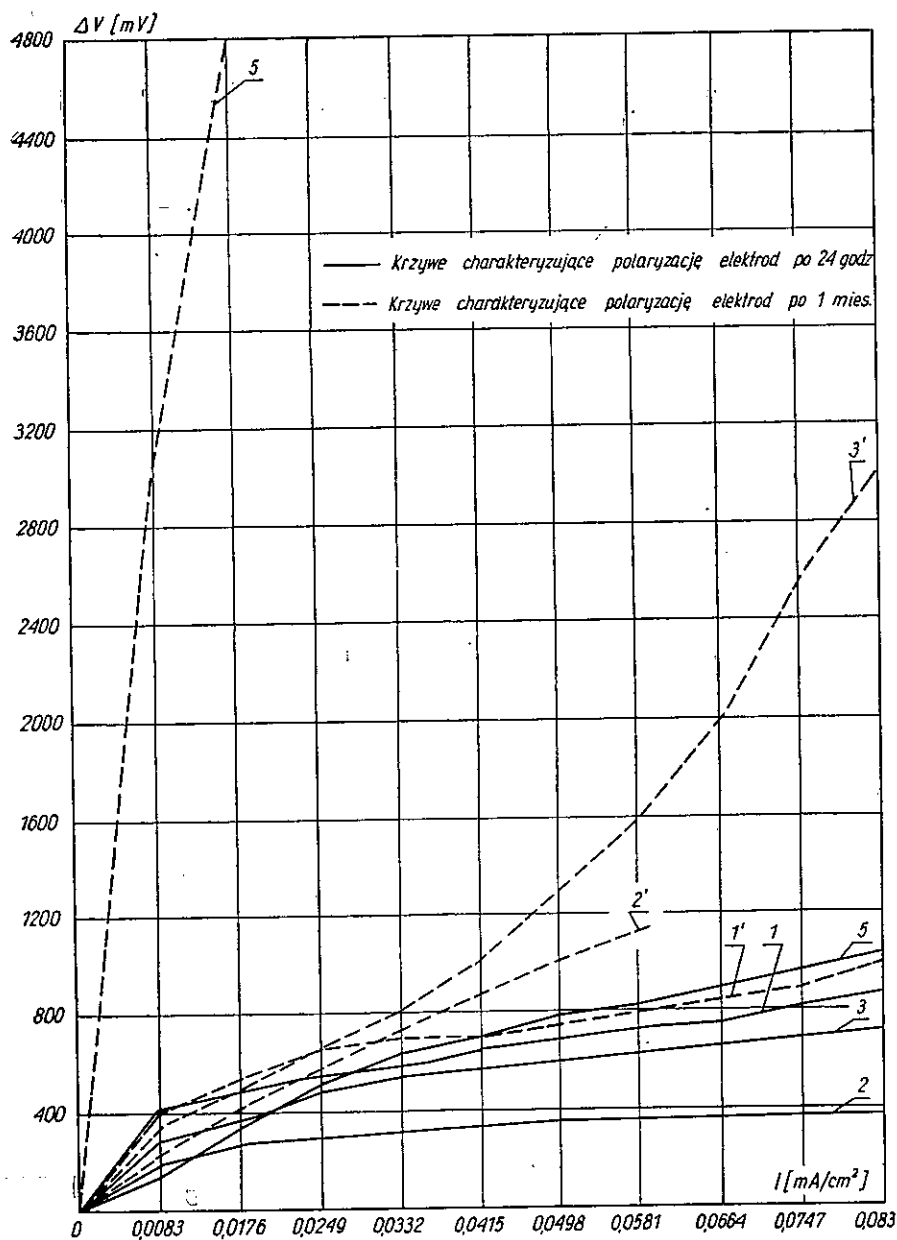
Po upływie miesiąca następuje zmiana przebiegu krzywych. Można przyjąć, że w okresie tym następuje już pewna stabilizacja układu i że te pomiary są bardziej miarodajne dla oceny mas aktywujących.

Okazuje się, że najbardziej aktywny jest wypełniacz nr 1, przy tym przebieg krzywej zależności ΔV od gęstości prądu stosunkowo mało odbiega od przebiegu krzywej po 24 godz. Można przypuszczać, że skład tej masy zapewnia największą równomierność pracy elektrody.

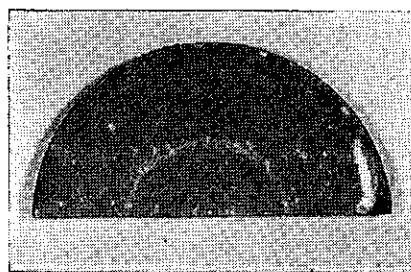
Wykresy polaryzacyjne dla mas nr 2 i nr 3 przy mniejszych gęstościach prądu są podobne i stosunkowo niewiele odbiegają od krzywej dla masy nr 1.

Z przebiegu krzywych wynika dalej, że najmniej aktywna jest masa nr 5, dla której krzywa wznosi się prawie pionowo. Jednak masa aktywująca tego typu polecana jest przez producentów zagranicznych. Prawdopodobnie w praktyce jej własności depolaryzujące są wystarczające dla zapewnienia równomiernej pracy elektrody, a jednocześnie jej skład nie powoduje zbyt szybkiego zużywania się materiału anody.

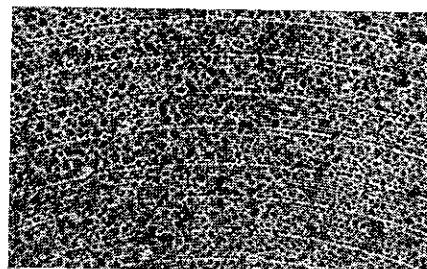
Na rysunku 11 przedstawiono skorodowane powierzchnie płytek magnetycznych, wyjętych z mas aktywujących po zakończeniu badań. Masy aktywujące nr 1, 3 i 5 (tabl. 7) wywołały równomierną korozję na całej powierzchni płytek, natomiast masa nr 2 spowodowała intensywną lokalną korozję. W skład jej wchodził siarczan sodu. Przypuszcza się, że siarczan ten był przyczyną wzmożonej korozji elektrody. Z powyższego wynika, że stosowanie w praktyce mas zawierających siarczan sodu powodowałoby szybkie wyniszczenie elektrod i dlatego masy takie mogą być stosowane tylko w wyjątkowych okolicznościach, np. przy bardzo dużych opornościach gleby.



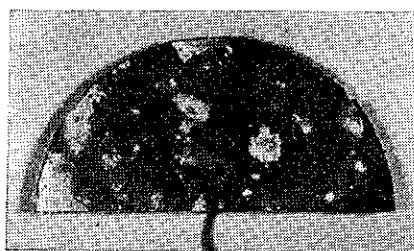
Rys. 10. Wykres zależności zmian potencjałów od gęstości prądu dla elektrod magnezowych w różnych masach aktywujących



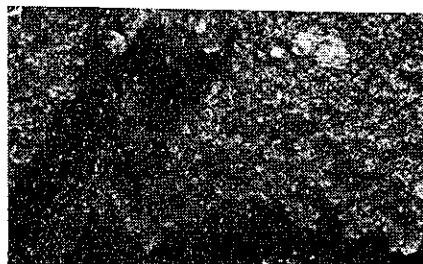
1



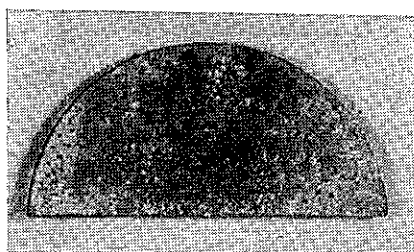
1



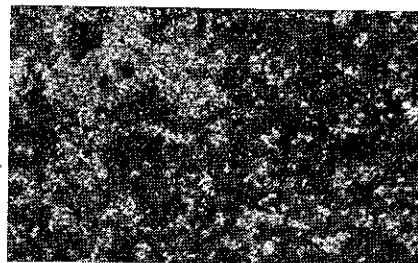
2



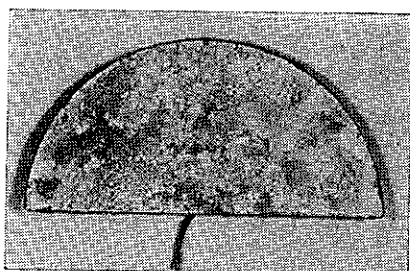
2



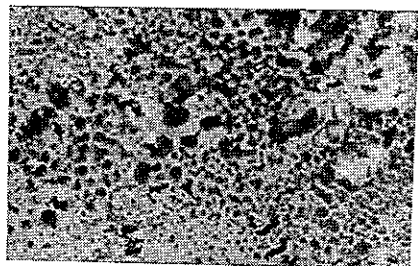
3



3



5



5

Rys. 11. Wpływ różnych mas aktywujących na charakter zaatakowania płytek magnezowych.
 Lewa strona: widok ogólny skorodowanych płytek magnezowych po wyjęciu z masy.
 Prawa strona: powierzchnie tych samych płytek w powiększeniu dziesięciokrotnym.
 Numery przy rysunkach określają skład masy aktywującej według tabl. 7

Dla oceny jakości masy aktywującej przeprowadzono również pomiary oporności właściwej gotowych mieszanek, a także niektórych składników masy.

W tym celu powietrznie suchy, zmielony i przesiany materiał zrabiano odmierzoną ilością wody i po dokładnym wymieszaniu mierzono oporność właściwą 1 dm^3 substancji zawartej w specjalnym naczyniu pomiarowym. Wyniki pomiarów zestawiono w tabl. 9.

Tablica 9

Oporność właściwa mas aktywujących i glin

Nr próbek	Skład	Zawartość wody w % wag.	Oporność właściwa w $\Omega \cdot \text{m}$
1	bentonit + gips w stosunku 1:1	42,5	2,6
2	bentonit + gips + siarczan magnezu w stosunku 5:3:2	44,8	0,7
3	il szary nr 2 (Radziejowice) + gips + siarczan magnezu w stosunku 5:3:2	59,8	0,7
4	bentonit + gips w stosunku 1:1 (materiał związany, wysuszony i zmielony)	46,6	3,0
5	bentonit + gips + siarczan magnezu w stosunku 5:3:2 (materiał związany, wysuszony i zmielony)	48,3	0,5
6	bentonit	54,6	4,3
7	il szary nr 2 (Radziejowice)	44,7	9,7

Oporności mierzono przy wilgotności próbek w granicach 42—60%. Przy natychmiastowym pomiarze (przed związaniem gipsu) najniższą oporność posiadały próbki zawierające w swoim składzie siarczan magnezu (nr 2 i 3). Z upływem czasu oporność ta ulegała zmianom na skutek procesu wiązania gipsu. W próbkach nr 4 i 5 mierzono oporność po zakończeniu procesu wiązania. Próbki te posiadały skład identyczny jak próbki nr 2 i 3, a oporność ich wzrastała odpowiednio 7- i 5-krotnie.

Warunki pracy anody reakcyjnej zaczynają się stabilizować dopiero po całkowitym związaniu gipsu i dlatego najbardziej miarodajne będą wyniki uzyskane dla próbek nr 4 i 5.

Na podstawie przeprowadzonych badań ustalono wymagania techniczne na surowce do produkcji aktywatora. Wymagania te obejmują trzy podstawowe składniki aktywatora dla elektrod magnezowych, a mianowicie: materiał ilasty, gips i sole zwiększające przewodność elektryczną. W mieszkankach aktywatora można stosować następujące materiały ilaste: bentonit, kaolin i gliny tłuste.

Materiały te powinny mieć:

- maksymalną pojemność wodną nie niższą niż 38%
- zawartość frakcji piaszczystej pozostającej na sicie o wymiarze oczka kwadratowego, 0,06 mm nie większą niż 9%
- zawartość węglanów w przeliczeniu na CO_2 nie większą niż 5%
- pH wyciągu wodnego w granicach 7—8,5
- zmielony materiał powinien przechodzić przez sito o wymiarze oczka kwadratowego 0,5 mm

Jako materiał wiążący stosuje się gips budowlany odpowiadający normie PN-58/B-30310, a jako sole zwiększające przewodność elektryczną siarczan magnezu krystaliczny $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, o czystości technicznej.

5. OCHRONA PROTEKTOROWA DOSWIADCZALNEGO ODCINKA KABLA DALEKOSIEŻNEGO

5.1. Wybór odcinka kabla do ochrony i badania wstępne

Na trasie jednego z projektowanych kabli koncentrycznych przeprowadzono badania i pomiary wstępne mające na celu określenie stopnia zagrożenia korozyjnego. Badania te wykazały, że projektowany kabel będzie narażony na korozję w wielu miejscach trasy i że ze względu na agresywny charakter gruntów należałoby zastosować ochronę protektorową.

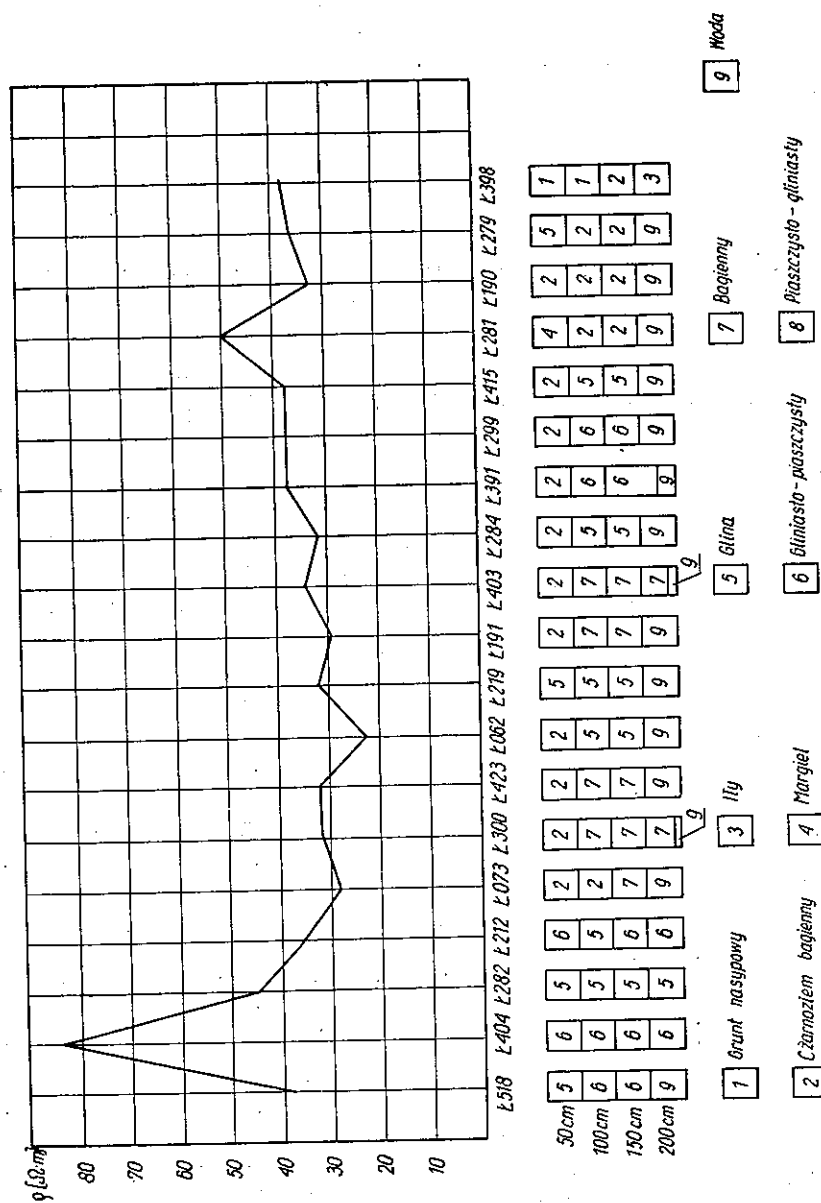
Po ułożeniu kabla, w celu zdobycia praktycznych danych odnośnie projektowania i realizacji ochrony, postanowiono zabezpieczyć jeden z odcinków. Przed wykonaniem projektu ochrony na omawianym odcinku wykonano w odstępach co 100 m:

- analizy chemiczne próbek gleby,
- profil glebowy do głębokości 2 m,
- pomiary oporności właściwej gleby,
- pomiary różnic potencjałów między powłoką kabla a ziemią.

Analizy chemiczne pobranych próbek gleby (tabl. 10) wskazywały na dużą zawartość azotanów oraz substancji humusowych, co świadczyło o agresywnym charakterze gleby w stosunku do ołowiu [36].

Badania profili glebowych pokazały (rys. 12), że prawie na całym odcinku na głębokości około 1,5 m znajduje się woda gruntowa, a czarnoziem bagienny w wielu punktach jest przedzielony warstwą gliny. Tego rodzaju układ warstw gleby sprzyja tworzeniu się korozyjnych ogniw aeracyjnych.

Wyniki pomiarów oporności właściwej gleby podano w tabl. 11. Średnia wartość oporności właściwej gleby dla tego odcinka wynosi $37 \Omega \cdot \text{m}$.



Rys. 12. Schemat profilu glebowego i wykres oporności właściwej gleby

Wynik analiz próbek gleb

Tablica 10

Nr próbki	Miejsce pobrania próbki	Charakterystyka	pH	Wilgotność	Utlenalność	Zawartość jonu Cl ⁻ w %	Zawartość jonu NO ₃ ⁻ w %	H ₂ S	Stopień agresywności (głębi)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	Ł — 518	Grunt gliniasto-piaszczysty	7,5	23,7	4,91	0,005	0,01560	nie wykryto	agresywny
2	Ł — 404	Grunt gliniasto-piaszczysty	7,6	7,66	4,64	0,007	0,00346	nie wykryto	agresywny
3	Ł — 282	Gлина	7,2	6,14	4,12	0,004	0,00422	nie wykryto	agresywny
4	Ł — 212	Grunt gliniasto-piaszczysty	7,5	15,02	4,92	0,003	0,00346	nie wykryto	agresywny
5	Ł — 073	Czarnoziem bagieny	4,6	57,58	12,99	0,005	0,00454	nie wykryto	agresywny
6	Ł — 300	Grunt bagieny	7,0	64,15	20,08	0,007	0,00444	nie wykryto	agresywny
7	Ł — 423	Grunt bagieny	6,8	42,08	11,75	0,007	0,01135	nie wykryto	agresywny
8	Ł — 62	Gлина z domieszką czarnoziemną bagiennego	7,0	44,19	8,52	0,004	0,00158	nie wykryto	agresywny
9	Ł — 219	Gлина	7,0	49,81	11,98	0,007	0,00464	nie wykryto	agresywny
10	Ł — 191	Grunt bagieny	7,1	56,46	16,34	0,007	0,00130	nie wykryto	agresywny
11	Ł — 403	Grunt bagieny	7,0	37,12	11,29	0,004	0,00163	nie wykryto	agresywny
12	Ł — 284	Gлина z domieszką czarnoziemną bagiennego	7,1	52,33	11,76	0,005	0,00680	nie wykryto	agresywny

13	Ł — 391	Grunt gliniasto-piaszczysty z domieszką czarnozemu bagiennego	7,2	45,33	12,23	0,002	0,00508	nie wykryto	agresywny
14	Ł — 299	Grunt gliniasto-piaszczysty z domieszką czarnozemu bagiennego	7,3	35,7	17,35	0,005	0,00880	nie wykryto	agresywny
15	Ł — 415	Gлина z domieszką czarnoziemiu bagiennego	7,2	50,5	28,16	0,005	0,00652	nie wykryto	agresywny
16	Ł — 281	Czarnoziem bagienny	7,5	52,79	17,95	0,007	0,00254	nie wykryto	agresywny
17	Ł — 190	Czarnoziem bagienny	6,7	75,33	36,15	0,002	0,00205	nie wykryto	agresywny
18	Ł — 279	Czarnoziem bagienny	7,3	42,97	14,97	0,012	0,00960	nie wykryto	agresywny
19	Ł — 398	Grunt sztuczny nasypowy z domieszką czarnozemu	7,7	35,08	6,66	0,004	0,00147	nie wykryto	agresywny

¹⁾ Ocena stopnia agresywności gleby oparta jest na pracy [37].

Tablica 11
Wyniki pomiarów oporności właściwej gleby i różnicy potencjałów „kabel—ziemia”

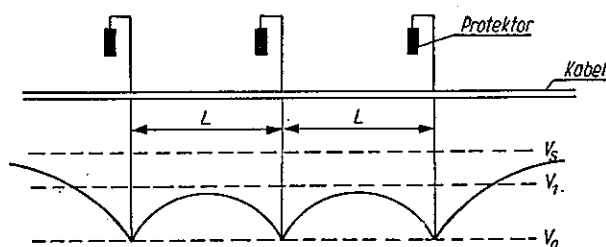
		Miejsce pomiaru Ł Nr															
		518	404	282	212	073	300	423	062	219	191	403	284	391	299	415	281
Oporność właściwa [Ω . m]	37,5		86	44	35	27,5	31,5	31,5	22,5	31,5	29	34	31,5	37,5	37,5	37,5	50
Różnica potencjałów „kabel—ziemia” [V] w stosunku do elektrody Cu/CuSO ₄	89° —		99° —	89° —	89° —	—0,64	89° —	89° —	89° —	—0,64	89° —	89° —	—0,66	—0,64	—0,64	—0,64	—0,68

Pomiary różnic potencjałów, których wyniki zestawiono również w tabl. 11 wykluczają możliwość zagrożenia kabla na tym odcinku przez prądy błędzące. Stała w czasie wartość ujemnych względem ziemi potencjałów ($-0,68$ V) świadczy o zagrożeniu korozyjnym wynikającym z agresywności środowiska.

Wyniki tych pomiarów potwierdziły, że najbardziej skuteczną metodą ochrony na badanym odcinku kabla będzie ochrona protektorowa.

5.2. Projekt ochrony

Jeżeli do kabla ułożonego w ziemi dołączyć protektory lub inne źródło prądu stałego w kilku punktach równo oddalonych od siebie, to nastąpi przesunięcie istniejącego już potencjału V_s powłoki kabla. Przesunięcie to będzie miało przebieg podany na rys. 13.



Rys. 13. Rozkład potencjałów wzdłuż powłoki kabla po dołączeniu protektorów

W punkcie dołączenia anody reakcyjnej potencjał V_s ulegnie przesunięciu do wartości V_0 , a pośrodku odcinka między dwoma sąsiednimi protektorami potencjał ten będzie miał wartość V_1 . Stosunek zmiany potencjału w punkcie dołączenia protektora do zmiany potencjału na środku odcinka między dwiema anodami określa zależność

$$\frac{V_0 - V_s}{V_1 - V_s} = ch \left(\frac{L}{2} \cdot \alpha \right)$$

gdzie:

- V_0 — potencjał powłoki kabla w punkcie dołączenia protektora;
- V_1 — potencjał powłoki kabla pośrodku odcinka między dwoma protektorami;
- V_s — potencjał powłoki kabla przed dołączeniem protektora;
- L — odległość między dwoma sąsiednimi protektorami lub długość chronionego odcinka przez jeden protektor;
- α — wielkość charakteryzująca rozptyw prądu wzdłuż powłoki kabla.

Znając potencjał powłoki kabla oraz wartości, o jakie należy przesunąć ten potencjał w punkcie zainstalowania protektora i na połowie od-

cinka między sąsiednimi protektorami, można obliczyć z podanej uprzednio zależności długość chronionego odcinka przez jeden protektor

$$L = 2 \frac{\operatorname{arch} \frac{V_0 - V_s}{V_1 - V_s}}{\alpha} \text{ [m]}$$

Przy projektowaniu ochrony wyznacza się średnią długość odcinka chronionego przez jeden protektor ze względu na możliwość zmiany w czasie oporności przejścia między powłoką kabla a ziemią na skutek niszczenia odzieży izolującej. Średnią długość chronionego odcinka oblicza się z wartości uzyskanych dla kabla w odzieży izolującej i dla tego samego kabla pozbawionego odzieży

$$L_{sr} = \frac{(\alpha + \alpha_1) \cdot \operatorname{arch} \frac{V_0 - V_s}{V_1 - V_s}}{\alpha \cdot \alpha_1}$$

gdzie:

- α — wielkość charakteryzująca rozptyw prądu wzdłuż powłoki kabla w odzieży izolującej [1/m];
- α_1 — wielkość charakteryzująca rozptyw prądu wzdłuż powłoki kabla pozbawionego odzieży izolującej [1/m].

Wielkości charakteryzujące rozptyw prądu wzdłuż powłoki kabla dla obu przypadków określa się ze wzorów:

$$\alpha = \sqrt{\frac{R_{Pb+Fe}}{R_{k-z}}} \left[\frac{1}{m} \right] \quad \alpha_1 = \sqrt{\frac{R_{Pb+Fe}}{R_{k-z-1}}} \left[\frac{1}{m} \right]$$

gdzie:

- R_{Pb+Fe} — oporność jednostkowa metalowej powłoki kabla [Ω/m];
- R_{k-z} — jednostkowa oporność przejścia między powłoką kabla w odzieży izolującej a ziemią [$\Omega \cdot m$];
- R_{k-z-1} — jednostkowa oporność przejścia między powłoką kabla pozbawionego odzieży izolującej a ziemią [$\Omega \cdot m$].

Oporność jednostkową metalowej powłoki kabla określa zależność

$$R_{Pb+Fe} = \frac{R_{Pb} \cdot R_{Fe}}{R_{Pb} + R_{Fe}} \left[\frac{\Omega}{m} \right]$$

gdzie:

$$R_{Pb} = \frac{4 \rho_{Pb}}{\pi (d_1^2 - d_2^2) \cdot 10^{-6}} \left[\frac{\Omega}{m} \right];$$

$$R_{Fe} = \frac{49 \cdot \pi \cdot D}{a^2 \cdot b} \left[\frac{\Omega}{m} \right];$$

R_{Pb} — jednostkowa oporność ołowianej powłoki kabla [Ω/m];

R_{Fe} — jednostkowa oporność dwóch taśm stalowego pancerza [Ω/m];

ρ_{Pb} — oporność właściwa ołowiu [$\frac{\Omega \cdot m^2}{m}$];

d_1 — średnica zewnętrzna ołowianej powłoki kabla [mm];

d_2 — średnica wewnętrzna ołowianej powłoki kabla [mm];

D — średnia średnica pancerza [mm];

a — szerokość taśmy stalowej pancerza [mm];

b — grubość taśmy pancerza [mm].

Jednostkową oporność przejścia między ziemią a metalową powłoką kabla wyznacza się ze wzoru

$$R_{k-z} = \frac{\rho}{\pi} \ln \frac{1 \cdot 12}{M \sqrt{\frac{R_{Pb+Fe}}{R_{k-z}}}} [\Omega \cdot m]$$

gdzie:

$M = \sqrt{D_1 \cdot h}$;

ρ — oporność właściwa gleby [$\Omega \cdot m$];

D_1 — zewnętrzna średnica kabla na odzieży izolującej [m];

h — głębokość ułożenia kabla [m].

Jednostkową oporność przejścia między powłoką kabla pozbawionego odzieży izolującej a ziemią wyznacza zależność

$$R_{k-z-1} = 0,366 \lg \frac{2h}{D_1}$$

Potrzebną ilość protektorów do zabezpieczenia określonego odcinka wyznacza się ze wzoru

$$n = \frac{L_k}{L_{sr}} [\text{sztuk}]$$

gdzie:

L_k — długość odcinka przeznaczonego do ochrony protektorowej [m].

Masę protektora wyznacza zależność

$$M = \frac{T I_p \cdot 100}{0,114 q \cdot k} [\text{kg}]$$

gdzie:

M — masa protektora [kg];

T — pożądaný czas pracy protektora [lata];

k — współczynnik sprawności [%];

q — teoretyczna wydajność prądowa [$\frac{A \cdot h}{\text{kg}}$];

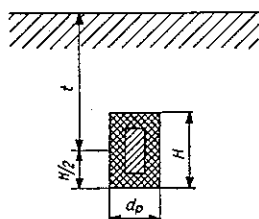
I_p — prąd płynący w obwodzie protektor-kabel [mA].

Natężenie prądu płynącego w obwodzie protektor-kabel określa równanie:

$$I_p = \frac{|V_p| - |V_0|}{R_{PK}} \cdot 10^{-3} \text{ [mA]}$$

gdzie:

- $|V_p|$ — bezwzględna wartość potencjału protektora [V];
- $|V_0|$ — bezwzględna wartość wymaganego potencjału w miejscu za-
instalowania protektora [V];
- R_{PK} — całkowita oporność obwodu protektor-kabel.



Rys. 14. Protektor osadzony pionowo w ziemi

Całkowita oporność obwodu protektor-kabel składa się z oporności skutecznej R_s odcinka kabla chronionego przez jeden protektor, oporności przejścia między protektorem a ziemią R_{p-z} oraz oporności przewodów R_{Cu} łączących kabel z protektorem

$$R_{PK} = R_s + R_{p-z} + R_{Cu} \text{ [}\Omega\text{]}$$

Oporność skuteczną odcinka zabezpieczanego przez jeden protektor o określonej poprzednio długości wyznacza równanie

$$R_s = \frac{R_{pb+fc}}{2 \alpha_{sr} \cdot \text{th}(\alpha_{sr} \cdot L_{sr})} \text{ [}\Omega\text{]}$$

gdzie:

$$\alpha_{sr} = \frac{2 \text{ arch } \frac{V_0 - V_s}{V_1 - V_s}}{L_{sr}} \left[\frac{1}{\text{m}} \right]$$

Oporność przejścia między ziemią a protektorem osadzonym pionowo w ziemi (rys. 14) określa zależność

$$R_{p-z} = \frac{\rho}{2 \pi H} \left(\ln \frac{2H}{d_p} + \frac{1}{2} \ln \frac{2t + \frac{H}{2}}{2t - \frac{H}{2}} \right) \text{ [}\Omega\text{]}$$

gdzie:

- ρ — oporność właściwa ziemi [$\Omega \cdot \text{m}$];
- t — głębokość zakopania protektora [m];
- d_p — średnica zewnętrzna protektora wraz z masą aktywującą [m];
- H — wysokość protektora wraz z masą aktywującą [m].

Posługując się wzorami podanymi powyżej wykonano projekt ochrony kabla współosiowego typu TKDWta za pomocą protektorów magnezowych.

Ochronę zaprojektowano, dla odcinka o długości 2 km usytuowanego między punktami pomiarowo-kontrolnymi Ł 518 i Ł 398.

Dane dotyczące kabla TKDWta:

Średnica zewnętrzna ołowianej powłoki kabla $d_1 = 33,4$ mm.

Średnica wewnętrzna ołowianej powłoki kabla $d_2 = 30$ mm.

Średnia średnica pancerza $D = 39$ mm.

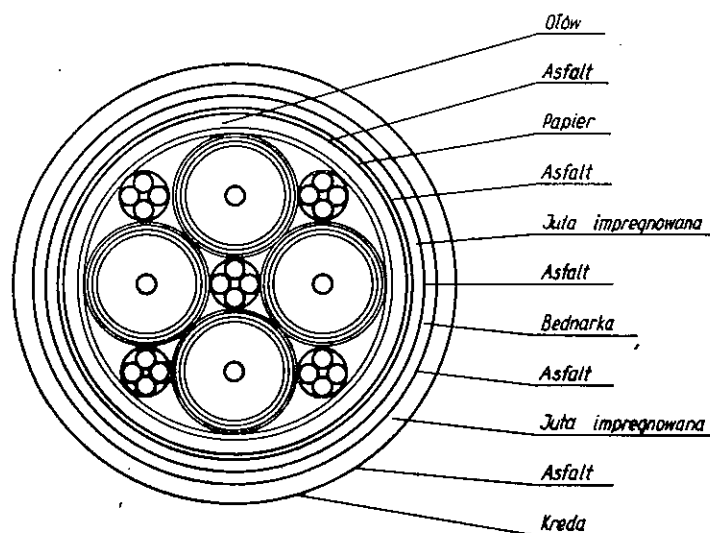
Zewnętrzna średnica kabla na odzieży izolującej $D_1 = 44$ mm.

Szerokość stalowej taśmy pancerza $a = 45$ mm.

Grubość taśmy pancerza $b = 0,5$ mm.

Głębokość ułożenia kabla $h = 1,2$ m.

Przekrój kabla podano na rys. 15.



Rys. 15. Kabel TKDWta

Dane dotyczące terenu:

Kabel ułożono w terenie podmokłym, bagiennym.

Średnia oporność właściwa gleby na tym odcinku $\rho = 37\Omega \cdot m$.

Wartość pH zbadanych próbek gleby zawiera się między 4,6 a 7,6.

Dane dotyczące protektorów:

Do ochrony zastosowano protektory ze stopu magnezowego $MgAl_6Zn_3$ z aktywatorem o następujących danych:

Potencjał protektora z aktywatorem w stosunku do elektrody Cu/CuSO_4 : $V_p = -1,59 \text{ V}$.

Teoretyczna wydajność prądowa $q = 2200 \frac{\text{A} \cdot \text{h}}{\text{kg}}$.

Praktyczna wydajność prądowa $q_p = 1210 \frac{\text{A} \cdot \text{h}}{\text{kg}}$.

Współczynnik sprawności $k = 50\%$.

Wymiary protektora bez aktywatora:

średnica 100 mm,
wysokość 500 mm.

Wymiary protektora z aktywatorem:

średnica $d_p = 300 \text{ mm}$,
wysokość $H = 650 \text{ mm}$.

Ciężar anody bez aktywatora 6,5 kg.

Ciężar anody z aktywatorem ok. 50 kg.

Głębokość zakopania protektora $t = 2,5 \text{ m}$.

Odległość protektora od kabla $f = 2,5 \text{ m}$.

Wymagany czas pracy $T = 15 \text{ lat}$ (po upływie tego czasu protektor może ulec zniszczeniu w 50%).

Wielkości potencjałów „kabel-ziemia” w odniesieniu do elektrody Cu/CuSO_4 :

Potencjał statyczny powłoki kabla $V_s = -0,68 \text{ V}$.

Wymagany potencjał powłoki kabla w miejscu zainstalowania protektora $V_o = -0,90 \text{ V}$.

Wymagany potencjał powłoki kabla na połowie odcinka między dwoma protektorami $V_1 = -0,88 \text{ V}$.

Na podstawie podanych wyżej założeń wykonano obliczenia, których wyniki ujęto w tabl. 12.

Tablica 12

Zestawienie wyników obliczeń dla rozpatrywanego przykładu

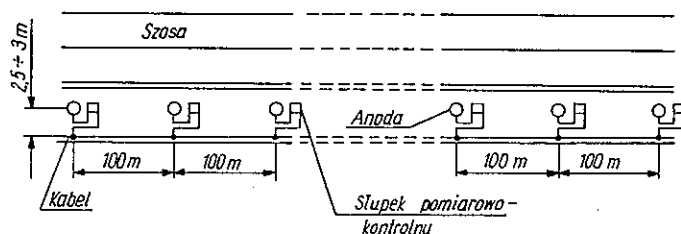
$R_{\text{Pb+Fe}}$ $\left[\frac{\Omega}{\text{m}}\right]$	R_{k-z} $[\Omega \cdot \text{m}]$	R_{k-z-1} $[\Omega \cdot \text{m}]$	α $\left[\frac{1}{\text{m}}\right]$	α_1 $\left[\frac{1}{\text{m}}\right]$	α_{sr} $\left[\frac{1}{\text{m}}\right]$	L_{sr} $[\text{m}]$
$1,06 \cdot 10^{-3}$	84	9,8	$3,55 \cdot 10^{-3}$	$10,5 \cdot 10^{-3}$	$5,3 \cdot 10^{-3}$	166
R_s $[\Omega]$	R_{Cu} $[\Omega]$	R_{p-z} $[\Omega]$	R_{p-k} $[\Omega]$	I_p $[\text{mA}]$	M $[\text{kg}]$	
0,143	0,087	13,8	14	49	5,9	

Z przeprowadzonych obliczeń wynika, że średnia odległość między protektorami powinna wynosić 166 m. Odległość tę jednak zmniejszono

do 100 m ze względu na możliwość rozbieżności między danymi teoretycznymi a warunkami eksploatacyjnymi.

Projektuje się ustawienie 19 anod na badanym odcinku co 100 m od słupka pomiarowo-kontrolnego Ł 398 do słupka Ł 518.

Anody ustawione zostaną między poboczem szosy a kablem, w odległości 2,5÷3 m od kabla (rys. 16).



Rys. 16. Schemat ustawienia anod

Anody otoczone warstwą masy aktywującej będą zakopane na głębokości 2÷3 m w pozycji pionowej.

Przewód typu LY o przekroju 2,5 mm² łączący anodę z kablem będzie doprowadzony do gniazda słupka pomiarowo-kontrolnego.

5.3. Montaż protektorów

Przed obsadzeniem protektorów w masie aktywującej, do stalowego pręta każdej z elektrod przylutowano przewód miedziany o przekroju 2 mm², typu LY, długości 5 m. Miejsce lutowania gruntowano roztworem asfaltowym, a następnie na wystający koniec pręta nakładano centrycznie tekturową tulejkę (o średnicy 7 cm i wysokości 7 cm) tak aby dotykała elektrody. Tulejkę wypełniano gorącym asfaltem o temperaturze mięknięcia 50°C.

Do zabezpieczenia doświadczalnego odcinka sporządzono 19 anod reakcyjnych; stosowano przy tym różne sposoby ich przygotowywania, wychodząc z założenia, że dopiero montaż na trasie zdecyduje, który ze sposobów jest w praktyce najwygodniejszy.

Opierając się na danych z literatury, na wynikach badań laboratoryjnych i na krajowych możliwościach surowcowych, wybrano do prób terenowych trzy składy aktywatorów.

Dziesięć elektrod obsadzono w masie zarobionej wodą. Użyto aktywator o składzie:

- | | |
|----------|--------|
| bentonit | — 50%, |
| gips | — 50%. |

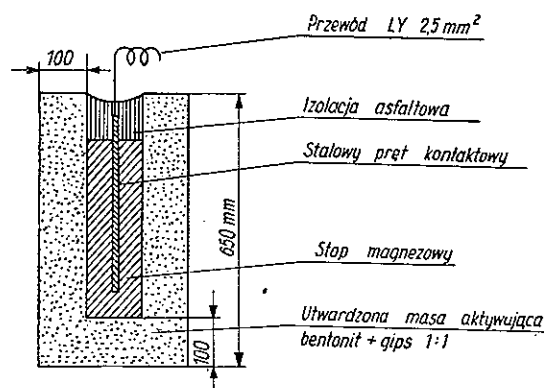
Obsadzenie elektrod wykonano za pomocą cylindrycznej formy (z blachy) o średnicy 250 mm i wysokości 600 mm, składanej z dwóch skręconych części.

Formę wykładano ceratką i wykonywano najpierw dno protektora wlewając 3 kg zarobionej wodą masy aktywującej (1,5 kg rozdrobnionego bentonitu, 1,5 kg gipsu i 1,8 litra wody).

Po związaniu gipsu na dnie ustawiono centrycznie elektrodę i wlało resztę przygotowanej wcześniej masy.

Sposób przygotowania masy aktywującej do zalewania elektrody był następujący:

Bentonit w ilości 12,5 kg (w stanie naturalnej wilgotności) zalewano kilkoma litrami wody i pozostawiano na 24 godz. Po namoczeniu rozdrabniano grudki, aż do uzyskania jednorodnej zawiesiny bentonitu w wodzie. Następnie wlewano resztę wody (do 15 litrów), dodawano 12,5 kg gipsu, szybko wyrabiano masę i wlewano do formy. Po związaniu masy zdejmowano formę (rys. 17 i 18).



Rys. 17. Przekrój anody reakcyjnej z utwardzoną masą aktywującą

Dla zabezpieczenia w czasie transportu gotowe protektory obszywano tkaniną jutową.

Siedem elektrod obsadzono w suchym ubitym aktywatorze o składzie:

siarczan magnezu uwodniony ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$)	20%
gips	30%
bentonit	50%

Do obsadzenia 1 elektrody zużywano 55 kg aktywatora. Aktywator umieszczany był w worku jutowym wraz z centrycznie osadzoną elektrodą. Całość zanurzano na kilka minut w wodzie, dzięki czemu tworzyła się na powierzchni twarda warstewka, zapobiegająca rozkurzaniu się aktywatora przez pory tkaniny w czasie transportu.

Odcinek kabla długości 1867 m wytypowany do zabezpieczenia podzielono na 18 odcinków, każdy długości około 105 m.

Odległość instalowania anod od kabla określano indywidualnie biorąc pod uwagę miejscowe warunki terenowe.

Na podstawie przeprowadzonych próbnych wierceń określono głębokość zakopania poszczególnych anod reakcyjnych. Głębokość zakopania i odległość anod od kabla podano w tabl. 13. W odległości około 1,5 m od każdej anody ustawiono słupek pomiarowo-kontrolny na linii równoległej do kabla.

Protektory w całkowicie utwardzonym aktywatorze, składającym się z bentonitu i gipsu, zainstalowano przy słupkach: Ł 398, Ł 279, Ł 190, Ł 281, Ł 415, Ł 299, Ł 391, Ł 284, Ł 403.

Protektory ze sproszkowanym utwardzonym tylko na powierzchni aktywatorem składającym się z bentonitu, gipsu i siarczanu magnezu umieszczono przy słupkach Ł 191, Ł 219, Ł 062, Ł 423, Ł 300, Ł 073, Ł 212, Ł 518. Jeden protektor z aktywatorem, w którym bentonit zastąpiono gliną z Radziejowic, zainstalowano przy słupku Ł 404. Wyżej wymienione protektory zakopano wraz z osłaniającymi je workami juto-

Ogólne zestawienie danych dotyczących

Miejsce zainstalowania anody Ł Nr	398	279	190	281	415	299	391
Rodzaj wypełniacza ¹⁾	I	I	I	I	I	I	I
Głębokość zakopania anody t [m]	1,40	1,90	1,80	1,90	1,80	2,00	1,80
Odległość anody od kabla [m]	2,70	3,00	3,00	3,00	2,3	1,70	2,50
Obecność wody w wykopie pod anodą ²⁾	Wm	Wm	Wm	Sw	Wm	Wm	Wd
Potencjał „kabel-ziemia” przed ochroną [V]	-0,68	-0,66	-0,68	-0,64	-0,64	-0,66	-0,66
Potencjał „kabel-ziemia” po zainstalowaniu anod (mierzony po 6 godzinach pracy anod)	-0,76	-0,73	-0,74	-0,74	-0,75	-0,74	-0,83
Oporność właściwa gleby w miejscu zainstalowania anody [Ω m]	37,5	36,0	32,5	50,0	37,5	37,5	37,5
Oporność obwodu „anoda-kabel” R_{ak} ³⁾ [Ω]	15	32	14	24	16	18	17

¹⁾ Rodzaj wypełniacza:

I — bentonit + gips (wypełniacz całkowicie utwardzony).

II — bentonit + gips + siarczan magnezu (wypełniacz sproszkowany utwardzony powierzchniowo).

III — glina „Radziejowice” + gips + siarczan magnezu (wypełniacz sypki utwardzony powierzchniowo).

wymi. Przy słupku Ł 282 dokonano próby obsadzenia protektora w aktywatorze na miejscu montażu. W tym celu na dnie wykopu ustawiono składaną formę metalową, którą obsypano dookoła ziemią. Następnie formę wypełniono sproszkowanym aktywatorem, składającym się z bentonitu, gipsu i siarczanu magnezu, umieszczając w nim centrycznie elektrodę. Po ubiciu masy aktywatora wyjęto metalową formę zasypując ziemią ukształtowaną anodę reakcyjną.

Ten sposób przygotowywania anod reakcyjnych okazał się niewygodny ze względu na trudności wykonywania poszczególnych faz pracy w wykopie.

Przylutowanie żył przewodu LY 2,5 mm² do powłoki kabla (rys. 19) w celu połączenia jej z anodą reakcyjną wykonano w sposób następujący.

Na kabel nałożono dwie przewiązki z drutu w odległości 20 cm od siebie. Między przewiązkami zdjęto jute. Zewnętrzną taśmę pancerza rozcięto, a końce jej odgięto. Na dwóch sąsiednich zwojach wewnętrznej taśmy wykonano nacięcia wzdłuż obwodu kabla na 3/4 szerokości taśmy. Następnie nadpiłowano części odgięto i odcięto. Z utworzonego okienka usunięto odzież, a powłokę ołowianą oczyszczono do połysku. Taśmę we-

Tablica 13

warunków pracy protektorów

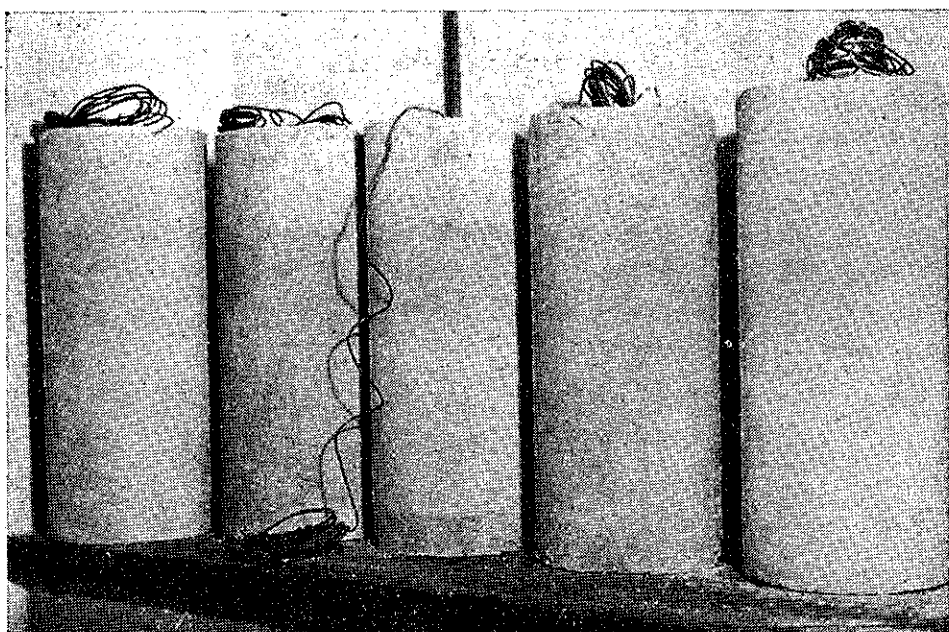
284	403	191	219	062	423	300	073	212	282	404	518
I	I	II	II	II	II	II	II	II	II	III	II
1,90	1,90	2,05	1,40	1,60	1,50	1,60	1,50	2,10	2,40	2,65	2,10
1,50	1,90	2,50	2,70	2,80	3,00	1,80	2,50	1,60	3,90	2,50	3,50
<i>Wd</i>	<i>Wd</i>	<i>Wd</i>	<i>Wd</i>	<i>Wd</i>	<i>Wd</i>	<i>Wd</i>	<i>Wd</i>	<i>Wd</i>	<i>S</i>	<i>S</i>	<i>Sw</i>
-0,68	-0,68	-0,67	-0,68	-0,68	-0,68	-0,68	-0,68	-0,66	-0,66	-0,66	-0,68
-0,84	-0,84	-0,88	-0,89	-0,92	-0,90	-0,88	-0,85	-0,84	-0,74	-0,74	-0,8
31,5	34,0	29,0	31,5	22,5	31,5	31,5	27,5	35,0	44,0	86,0	37,5
15	15	15	9	9	12	10	11	11	42	68	17

²⁾ Obecność wody w wykopie:

Wm — mała ilość wody, *Wd* — duża ilość wody, *Sw* — wilgotno, *S* — sucho.

³⁾ Oporność „anoda-kabel” mierzono po 15 godz. od chwili zainstalowania anod.

wnętrzną przylegającą do okienka oczyszczono i pocynowano; to samo zrobiono z końcami przeciętej taśmy zewnętrznej, którą następnie nawinięto na kabel. Pocynowany koniec przewodu LY wygięto tak, aby przylegał do oczyszczonej powłoki kabla i pocynowanych części zewnętrznej i wewnętrznej taśmy pancerza mocując go w trzech miejscach cienkim drutem miedzianym. Następnie przylutowano przewód LY do powłoki i taśm pancerza. Po przylutowaniu przewodu LY do powłoki kabla, miejsca lutowania przelewano ciemną zalewą kablową, a następnie okrócono na całej długości czterema warstwami taśmy „Denso”.

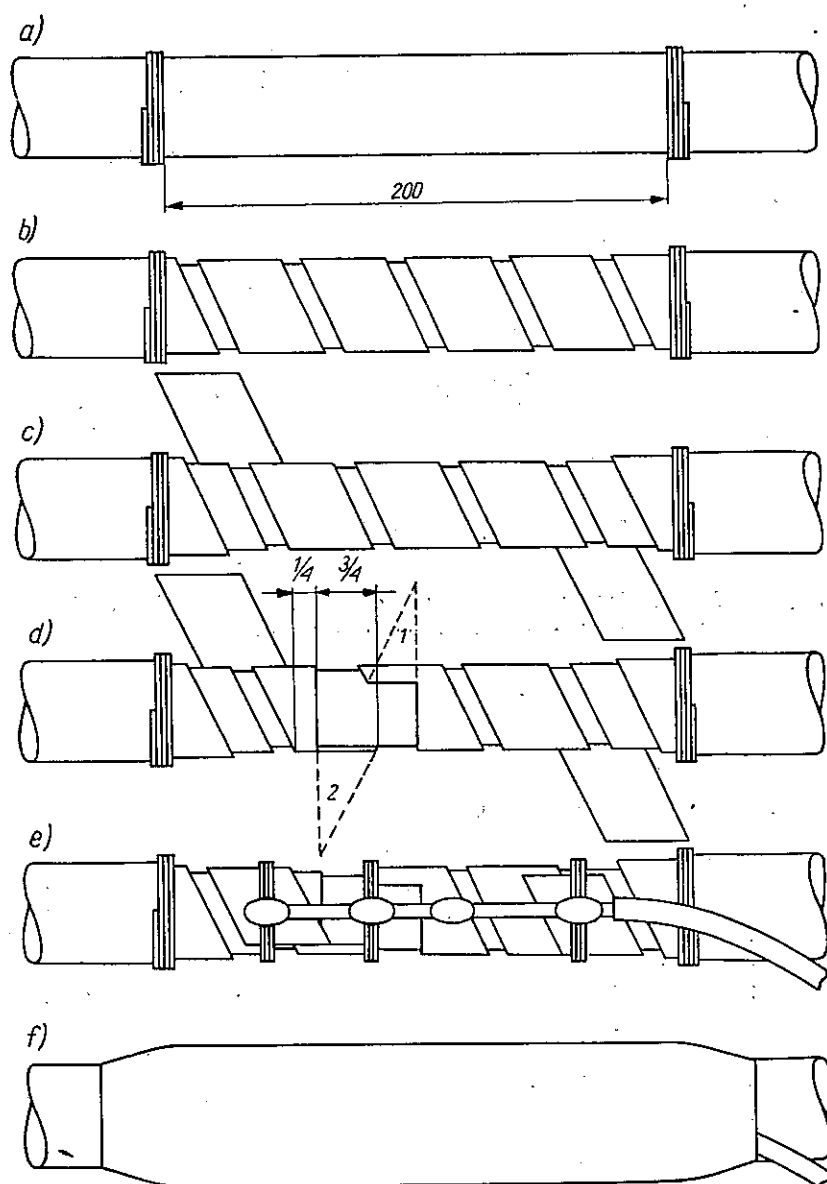


Rys. 18. Elektrody z utwardzoną masą aktywującą bentonitowo-gipsową

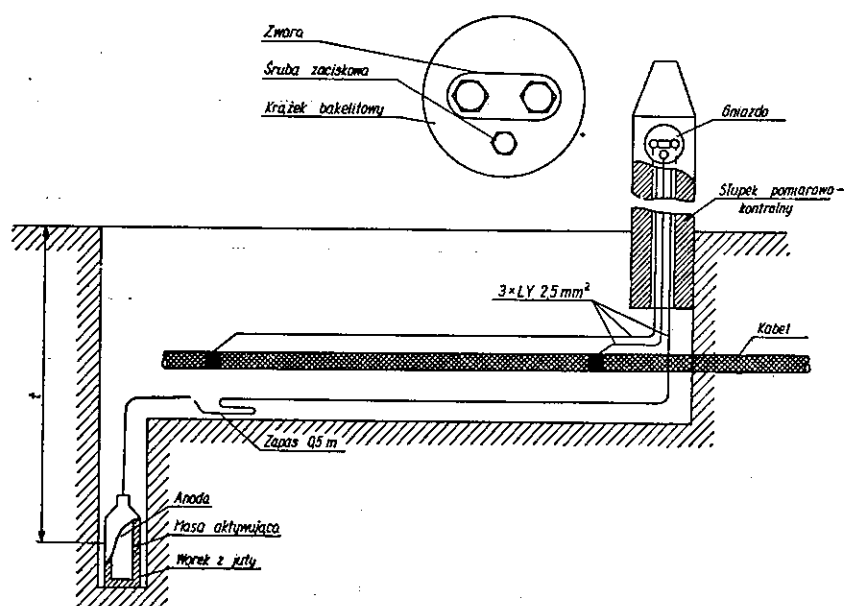
Dla umożliwienia wykonywania pomiarów kontrolnych, w miejscach zainstalowania anod reakcyjnych, przewody od anody i powłoki kabla dołączono do zacisków gniazd pomiarowych poszczególnych słupków. Połączenie między tymi przewodami wykonano na zaciskach gniazda za pomocą zwory.

Na rysunku 20 podano sposób doprowadzenia przewodów do gniazd pomiarowych słupków Ł 518, Ł 073, Ł 219, Ł 391, Ł 398 ustawionych przy złączach kablowych. W tych miejscach na zaciski gniazda pomiarowego wyprowadzono dodatkowy przewód umożliwiający pomiar prądu w powłoce kabla.

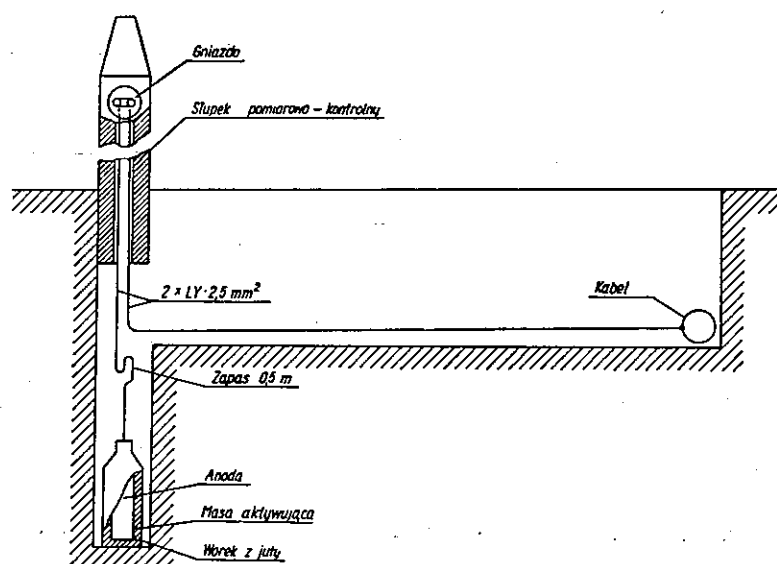
Na rysunku 21 podano sposób wyprowadzenia przewodów dla pozostałych punktów, w których zainstalowano anody reakcyjne.



Rys. 19. Łączenie przewodu wyprowadzającego z powłoką kabla



Rys. 20. Sposób doprowadzenia przewodów do gniazda słupka pomiarowo-kontrolnego ustawionego przy złączu kablowym



Rys. 21. Sposób doprowadzenia przewodów do gniazda słupka pomiarowo-kontrolnego

5.4. Pomiary kontrolne

Pomiary oporności obwodu „protektor-kabel” wykonano po upływie 15 godzin od zainstalowania anod. Jeżeli pominąć wyniki pomiarów otrzymane w punkcie Ł 282 i Ł 404 (jako bardzo odbiegające od pozostałych) to średnia oporność pojedynczego obwodu ochrony R_{PK} wynosi $15,4 \Omega$, co jest bliskie założeniom projektu. Dużą oporność w punktach Ł 282 i Ł 404 tłumaczy się tym, że aktywatory nie pochłonęły jeszcze dostatecznej ilości wilgoci z otaczającej je suchej (piaszczystej) gleby.

Pierwsze pomiary różnic potencjałów „kabel-ziemia” wykonano po upływie sześciu godzin od chwili dołączenia protektorów do powłoki kabla.

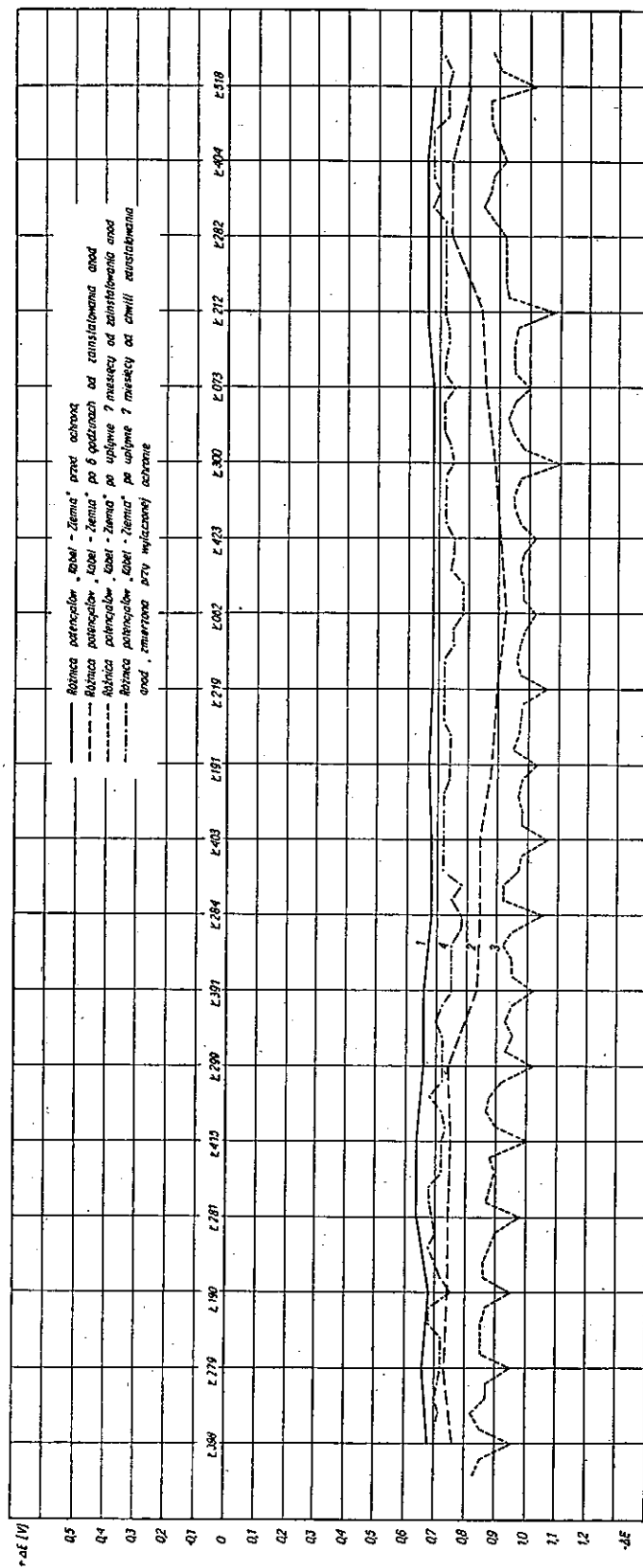
Ze względu na krótki okres stabilizacji obwodu pomiary te należy traktować jako orientacyjne. Wykazały one, że potencjał powłoki kabla w stosunku do ziemi został przesunięty w kierunku ujemnych wartości w porównaniu ze stanem przed ochroną (rys. 22, krzywa 1, 2). Zmiany potencjału na całym odcinku nie były równomierne. Wpłynęły na to następujące czynniki: różna wilgotność terenu i różnica w składzie zastosowanych aktywatorów. Na odcinku od Ł 398 do Ł 299, gdzie była stosunkowo mała ilość wody w miejscu ustawienia anod, obserwuje się mniejsze zmiany potencjału niż na sąsiednim odcinku (od Ł 391 do Ł 403) bardziej podmokłym, chociaż anody mają tu ten sam skład aktywatora. Największe zmiany potencjału występują między punktami Ł 403 i Ł 212, gdzie teren jest bardzo podmokły, wskutek czego nieutwardzony aktywator anod łatwo chłonie wodę.

Na odcinku między punktem Ł 282 a Ł 518 jest podobna sytuacja jak na odcinku od Ł 398 do Ł 299.

Po upływie siedmiu miesięcy przeprowadzono powtórne pomiary kontrolne na odcinku doświadczalnym. Badano oporność właściwą gleby w miejscu zainstalowania protektorów, różnicę potencjałów „kabel-ziemia” przy włączonych i wyłączonych anodach reakcyjnych, oporność obwodu „anoda-kabel” oraz natężenie prądu w obwodzie „anoda-kabel”¹⁾.

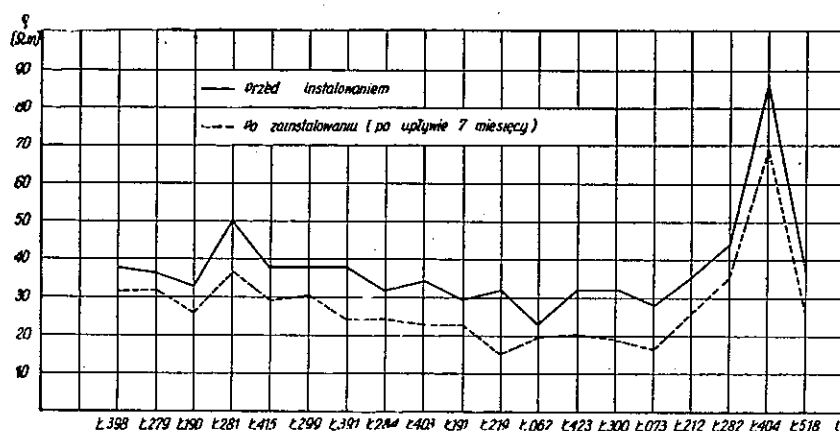
Wyniki pomiarów oporności właściwej gleby w miejscu zakopania elektrod ilustruje wykres (rys. 23). Krzywa oznaczona linią ciągłą podaje wartości oporności właściwej gleby w miejscu zainstalowania protektorów, zmierzone w czasie ich ustawiania. Krzywa oznaczona linią przerywaną podaje wartości oporności właściwej gleby w miejscu zainstalowania anod, zmierzone po siedmiu miesiącach od chwili ustawienia anod reakcyjnych. Pierwszy pomiar wykonywany był w okresie suszy i tym się tłumaczą nieco wyższe wartości oporności właściwej.

¹⁾ Pomiar przeprowadzono po upływie 24 godzin od chwili wyłączenia anod.



Rys. 22. Różnica potencjałów „kabel-ziemia” w stosunku do elektrody Cu/CuSO₄

Różnicę potencjałów „kabel-ziemia” na odcinku badanym ilustruje wykres (rys. 22). Krzywa 1 przedstawia różnicę potencjałów „kabel-ziemia” przed zainstalowaniem ochrony protektorowej. Krzywa 2 ilustruje różnicę potencjałów „kabel-ziemia” mierzoną po 6 godzinach od chwili zainstalowania anod reakcyjnych. Krzywa 3 — różnicę potencjałów zmierzona po upływie siedmiu miesięcy od chwili zainstalowania anod reakcyjnych, a krzywa 4, tę samą różnicę potencjałów, lecz zmierzona przy wyłączonych anodach reakcyjnych¹⁾.



Rys. 23. Oporność właściwa gleby w miejscu zainstalowania anod

Obserwując krzywe na rys. 22 można zauważyć, że 1 i 2 mają przebieg łagodny, natomiast w krzywych 3 i 4 ostro zaznaczają się minima.

Należy wyjaśnić, że krzywe 1 i 2 odpowiadają wartościom zmierzonym w miejscu zainstalowania anod reakcyjnych, natomiast krzywe 3 i 4 odpowiadają wartościom zmierzonym co 20 m wzdłuż całego odcinka doświadczalnego. Krzywe uwidaczniają wyraźnie obniżenie potencjałów w miejscu ustawienia anod reakcyjnych.

Analizując dalej krzywe różnicy potencjałów można stwierdzić, że już po 6 godzinach od zainstalowania anod potencjał „kabel-ziemia” znacznie się obniżył, osiągając swoją najniższą wartość $-0,92$ V w punkcie Ł 062. Po upływie siedmiu miesięcy nastąpiło dalsze obniżenie potencjału na chronionym odcinku, przy czym najniższa wartość wynosiła $-1,1$ V w punkcie zainstalowania protektora Ł 300.

W punkcie Ł 282 nastąpiło przerwanie obwodu między anodą reakcyjną a kablem, niemniej zasięg ochronnego działania dwu sąsiednich anod (w punktach Ł 212, Ł 404) jest oczywisty i średni potencjał ochronny wynosi $-0,9$ V. Średni potencjał „kabel-ziemia” zmierzony

¹⁾ Pomiar przeprowadzono po upływie 24 godzin od chwili wyłączenia anod.

po 24 godzinach od chwili wyłączenia anod był również niższy od potencjału statycznego „kabel-ziemia” przed ochroną.

Pomiary oporności obwodu „anoda-kabel” wykazały, że po siedmiu miesiącach od zainstalowania anod oporność ta obniżyła się.

Na ogół zauważono niższą oporność obwodu w przypadku protektorów z masą aktywującą, w skład której wchodził siarczan magnezu. W tych przypadkach stwierdzono również wyższe natężenia prądu w obwodzie „anoda-kabel”. Natężenie prądu w obwodzie ochrony na długości odcinka doświadczalnego wahało się w granicach 33 do 75 mA, w zależności od warunków otoczenia.

Należy podkreślić, że odległości między anodami reakcyjnymi na odcinku doświadczalnym były niewielkie (ok. 100 m), wskutek czego uzyskano znaczne obniżenie potencjału w stosunku do założeń teoretycznych.

Dalsza obserwacja pracy anod na odcinku doświadczalnym wykaże, jak dalece założenie to było słuszne.

WYKAZ LITERATURY

1. Żubr Z.: Badania nad ustalaniem optymalnych syciw ochronnych kabli w powłoce ołowianej. Sprawozdanie nr 439/61 CBKK. Ożarów. 1961. DTM/TD 1/61.
2. Jaeschke W.: Korrosionsschutz für metallene Kabelmäntel. Siemens Ztf. 1960, t. 34, nr 12, s. 813—819.
3. Ipolyi K.: Zur Klärung der Frage der Phenolkorrosion. Techn. Mitt. PTT. 1959, t. 37, nr 6, s. 201—216.
4. Basu N. S., Bose R. G.: Zersetzung von Jute und Cellulose durch aerobe Bacterien. I Der Einfluss der Umweltbedingungen und Begleitsubstanzen. J. Textile Inst. 1956, cz. I, II; t. 47.
5. Recommandations concernant la protection des câbles souterrains contre la corrosion. CCITT. UIT 1961.
6. Compton K. G.: Potential criteria for the cathodic protection of lead cable sheath. Corrosion, 1956, nr 11, t. 12, s. 37.
7. Marczenko A. F., Iwanowa N. J., Tretiakowa K. M.: O wozmożnosti intensiwnej korozji swincowej obołoczki kabelej pri katodnoj polarizacji i zaszcitnych potencjałach. Sbornik Naucznych Trudow. Wyd. 1, CNIIS Moskwa 1958.
8. Tomaszow N. D., Komissarowa W. S., Timonowa M. A.: Issledowanija po korozji mietałow. Trudy Instituta Fiziczeskoj Chimii. Wypusk IV Izdatielstwo Akademii Nauk SSSR. Moskwa, Leningrad 1955, s. 172—197.
9. Sikora W., Wieser T.: The occurrence of bentonites in Variegated sheles of the Magura Nappe. Bull. de l'Academie Polonaise des Sciences (Série des sci. Chim. Géol. et Géogr.) 1959, t. 7, nr 7, s. 491.
10. PN-59/B-30310 „Gips budowlany”.
11. PN-59/B-04360 „Gips budowlany i modelowy”. Badanie cech fizycznych i wytrzymałościowych.
12. Kulman F. E.: Microbiological deterioration of buried pipe and cable coatings. Corrosion 1958, t. 14, nr 5, s. 23.

13. Hess W., Dubuis R.: Probleme der Bleikabelkorrosion, 1 Mitteilung „Der Phenolgehalt von Kabelumhüllungen und die Zersetzungsmöglichkeiten der Jute im Zusammenhang mit sogen. Phenolkorrosion von Telephonkabeln. Techn. Mitt. PTT, 1956, nr 4, s. 172—179.
14. Sandmeier F.: Phenolkorrosion. Techn. Mitt. PTT, 1956, nr 6, s. 250—258.
15. Tomaszow N. D., Zuk N. I. i in.: Laboratornyje raboty po korrozji i zaszczitie mietalłow. Metalurgizdat 1961.
16. Rausch W.: Kathodischer Schutz mit Magnesiumanoden gegen Erdboden Korrosion. G. W. F. 1954, 9.5 nr 13, s. 216—221.
17. Gerrard J., Walters J. R.: The protection of cable sheathing. Chemistry and Industry 1956 nr 10, s. 1060—1076.
18. Gosden J. H.: The protection of cable, sheathing. Chemistry and Industry 1956 nr 10, s. 1069.
19. Robson W. W., Taylor A. R.: The protection of cable sheathing. Chemistry and Industry 1956 nr 10, s. 1111.
20. Rousselot R. H.: Repartition du potentiel et du courant dans les électrolytes. Dunod, Paris 1959.
21. Lindsay M. Applegate: Cathodic protection. McGraw-Hill Book Company, Inc. London 1960.
22. Morgan J. H.: Cathodic protection. Leonard Hill (Books) Limited London 1959.
23. Juchniewicz R.: Katodowa, protektorowa i anodowa ochrona metali w technice. PWT. Warszawa 1960.
24. Bietiechtin A. G.: Podstawy mineralogii. W. G. Warszawa 1955.
25. Berak J. M., Guczalski R. i in.: Bentonity. Wiadomości Chemiczne. 1960, nr 14, s. 693.
26. Vanlengenhaghe C., van Muylder J., Pourbaix M.: Prédétermination du comportement de métaux et d'enrobages pour anodes réactives. Electrochimica Acta. 1959. t. 1, nr 4, s. 343.
27. Condensation of First Interim Report on Galvanic Anode Tests of Sub Committee TP-2 Galvanic Anodes for Cathodic Protection. Corrosion. 1950, t. 6, nr 8, s. 274.
28. Pope R.: Cell currents and potentials. Corrosion. 1955, t. 11, nr 4, s. 59.
29. Lityński H., Jurkowska H., Gorlach E.: Analiza chemiczno-rolnicza. Część I i II. Gleba i Nawozy. PWN. Kraków 1959.
30. Struszyński M.: Analiza ilościowa i techniczna. PWT Warszawa 1954, t. III.
31. Falkiewiczowa A., Kowalski W. C.: Przewodnik do ćwiczeń z geologii inżynierskiej. Cz. gruntoznawcza. W. G. Warszawa 1959.
32. Żenczykowski W.: Budownictwo ogólne, t. I. Materiały i Wyroby Budowlane. W. B. A., Warszawa 1956.
33. Żuk N. P.: Korrozja i zaszczita mietalłow — Gosudarstwiennojie Nauczno-Tiechniczskoje Izdatielstwo Maszynostroitelnoj Litieratury — Moskwa 1957.
34. Zaszczita podziemnych mietalliczeskich sooruzienij ot korrozji. Sprawocznik. Izdatielstwo Ministierstwa Kommunalnowo Chadzajstwa RSFSR. Moskwa 1959.
35. Głazkow W. I., Doroszenko P. G., Kotik W. G.: Zaszczita magistralnych truboprowodow ot podziemnoj korrozji. Gosudarstwiennojie Nauczno-Tiechniczskoje Izdatielstwo Nieftianoj i Gorno-Topliwnoj. Litieratury. Moskwa 1960.
36. Pritula W. A.: Zaszczita zawodskich podziemnych truboprowodow ot korrozji — Gosudarstwiennojie Nauczno-Tiechniczskoje Izdatielstwo Litieratury Po Czornoj i Cwietnoj Mietalurgii. Moskwa 1961.

37. Pakoca K., Skiba-Rogalska O.: Agresywność gruntów i wód gruntowych w stosunku do ołowiu. Prace Instytutu Łączności. 1960. Zeszyt 3(20).
38. Instrukcja ochrony podziemnych kabli telekomunikacyjnych przed korozją. Thumaczenie z rosyjskiego J. Korzeniowskiego. Wydawnictwa Komunikacyjne. Warszawa 1959.
39. Tomaszow N.D.: Teorja korrozji i zaszczity metali. Izdatielstwo Akademii Nauk SSSR. Moskwa 1960.

E. Bralowski

K. Pakoca

O. Skiba-Rogalska

ПРОТЕКТОРНАЯ ЗАЩИТА КАБЕЛЕЙ СВЯЗИ ОТ КОРРОЗИИ

Резюме

В работе описано электрохимическую коррозию в почвах, а также принципы катодной защиты с помощью реактивных анодов. Кроме этого описаны материалы для производства протекторов с особым учётом магниевых протекторов и активирующих веществ (активаторов) для них.

Далее собран материал, касающийся лабораторных исследований магниевых протекторов и активирующих веществ. Этот материал являлся основой для проектирования и практического осуществления защиты с помощью магниевых протекторов на опытном участке подземного кабеля дальней связи.

J. Bralowski

K. Pakoca

O. Skiba-Rogalska

THE PROTECTION OF TELECOMMUNICATION CABLES AGAINST THE CORROSION BY MEANS OF GALVANIC ANODES

Summary

The paper deals with a problem of electrochemical corrosion in soils as well as with principles of the cathodic protection by means of reactive anodes. Besides that it deals with materials required for the production of anodes and of special activating backfills. Moreover the data have been gathered concerning the laboratory research of galvanic magnesium anodes as well as of their activating environments. These data enabled the drafting and the providing of the protection by means of the galvanic magnesium anodes for an experimental section of an underground long distance cable.

J. Bralewski
K. Pakoca
O. Skiba-Rogalska

LA PROTECTION DES CÂBLES DES TÉLÉCOMMUNICATIONS CONTRE LA CORROSION À L'AIDE DES ANODES RÉACTIVES

Resumé

L'article traite des questions de la corrosion électrochimique dans le sol ainsi que des principes de la protection cathodique à l'aide des anodes réactives, ainsi que des matériaux employés à la production des anodes en tenant spécialement compte des anodes de magnésium et leurs enrobages activateurs. En outre on y trouve des données concernant les recherches de laboratoire des anodes de magnésium et des substances activatrices.

Ces données ont permis d'établir le projet et de réaliser la protection à l'aide des anodes réactives de magnésium pour une section expérimentale d'un câble souterrain de grande distance.

J. Bralewski
K. Pakoca
O. Skiba-Rogalska

KORROSIONSSCHUTZ VON FERNMELDEKABELN MIT GALVANISCHEN ANODEN

Zusammenfassung

Der Aufsatz betrifft die Probleme der elektrochemischen Korrosion im Erdboden und das Prinzip des kathodischen Schutzes mittels galvanischer Anoden. Es wird ausserdem das Material für Anoden mit Berücksichtigung von Magnesiumanoden und Aktivatoren derselben besprochen.

Es wurden technische Daten aus Laboratoriumsuntersuchungen von Magnesiumanoden und Aktivatoren gesammelt.

Auf Grund der durchgeführten Untersuchungen wurde der Korrosionsschutz mittels galvanischer Anoden an einer experimentalen Fernmeldekabelstrecke entwickelt und ausgeführt.

OLIMPIA SKIBA-ROGALSKA

620.193 : 621.315.2.021

KOROZJA OŁOWIU W WARUNKACH OCHRONY KATODOWEJ

Rękopis dostarczono do Komitetu Redakcyjnego 5. 4. 1962 r.

Podano przegląd współczesnych pojęć na temat korozji ołowiu w warunkach ochrony katodowej oraz wyniki dotychczasowych badań laboratoryjnych dotyczące zachowania się ołowiu i bitumicznej osłony ochronnej przy polaryzacji katodowej.

Badania obejmują potencjały polaryzacji, przy których następuje wyraźna zmiana pH w przestrzeni przykatodowej, oraz potencjały wydzielania wodoru na katodzie.

1. WSTĘP

Potrzeba prowadzenia badań laboratoryjnych i polowych intensywności korozji ołowiu w warunkach ochrony katodowej wiąże się z wprowadzeniem ochrony elektrochemicznej krajowych sieci telekomunikacyjnych.

Doświadczenia zebrane w różnych krajach, stosujących na kablach podziemnych o powłoce ołowianej ochronę katodową od kilkunastu a nawet kilkudziesięciu lat, wskazują na konieczność ścisłego dobierania parametrów ochrony, a także na konieczność stałej kontroli zainstalowanego urządzenia. W przeciwnym przypadku ochrona katodowa przyniesieć może większe szkody chronionej konstrukcji metalowej, niż całkowity brak ochrony.

Zjawisko tzw. korozji katodowej zaobserwowano przede wszystkim przy zbyt ujemnych potencjałach. Przy stosowaniu ochrony protektorowej istnieje małe prawdopodobieństwo uzyskania bardzo ujemnych potencjałów. Z niebezpieczeństwem tym należy się jednak liczyć stosując dla ochrony obołowionych kabli stacje katodowe z obcym źródłem prądu.

Wprowadzenie na szerszą skalę ochrony elektrochemicznej kabli w resorcie łączności umożliwi prowadzenie obserwacji w warunkach eksploatacyjnych. Zebrany materiał doświadczalny przyczyni się do zapobieżenia szkodom wynikłym z nieumiejętnego posługiwania się metodami ochrony katodowej.

2. KOROZJA KATODOWA

Pod pojęciem korozji katodowej rozumiemy korozję występującą na metalowych konstrukcjach będących w stanie katodowym.

Zgodnie z teorią korozji elektrochemicznej niszczeniu ulegają tylko anodowe odcinki konstrukcji metalowej. Dlatego termin korozja katodowa, jako niezwykle przypadek korozji, podaje się niekiedy w cudzym słowie względnie używa się pojęć opisowych, jak: korozja w warunkach katodowych, korozja wywołana produktami katodowymi itp.

Korozji katodowej ulegają przede wszystkim metale o charakterze amfoterycznym, takie jak ołów, aluminium, cynk. Zaobserwowano jednak to zjawisko również na stali w przypadku dużych ujemnych potencjałów polaryzacji.

Polaryzację katodową stosuje się od kilkudziesięciu lat dla ochrony ołowianej powłoki kabla. Zasada ochrony tego typu polega na obniżeniu potencjału konstrukcji chronionej względem otoczenia i utrzymaniu go w pewnych ściśle określonych granicach.

W niesprzyjających warunkach polaryzacja katodowa może doprowadzić do podwyższenia szybkości korozji zamiast jej obniżenia.

Ujemny efekt ochrony katodowej zaobserwowano już w 1931 r. [1] na duraluminium. Mianowicie, nadmierna aktywność protektora zamiast przewidywanej ochrony powodowała korozję duraluminium w 3% roztworze NaCl. Zjawisko to nazwano wtedy efektem „przechronienia”. Zaobserwowano je później również na innych metalach (stal nierdzewna w wodzie morskiej, chrom).

Przypuszcza się, że zjawisko ujemnego efektu ochronnego występuje w takich metalach, w których odporność na korozję określana jest w znacznym stopniu pasywacją metalu w danych warunkach i w których polaryzacja katodowa może naruszyć pasywną błonkę odsłaniając aktywne miejsca metalu. Niszczenie błonki pasywnej przy polaryzacji katodowej może wystąpić na skutek:

- zalkalizowania środowiska przykatodowego (chemiczne rozpuszczanie błonki tlenkowej w przypadku metali o charakterze amfoterycznym),

- katodowej redukcji błonki,

- niszczenia mechanicznego błonki przez wydzielający się na katodzie wodór.

Przy dużych gęstościach prądowych zaobserwowano jeszcze tzw. katodowe rozpylanie metali.

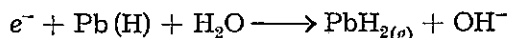
Na temat niszczenia ołowiu w warunkach polaryzacji katodowej istnieje obecnie szereg teorii.

W 1945 r. Halperin [2] na podstawie badań polowych doszedł do

wniosku, że korozja ołowiu spolaryzowanego katodowo pojawia się tylko w obecności soli sodowych, zwłaszcza chlorków. Dowodzi on, że sól nagromadzona w okresie zimowym (używana do odladzania zamrożonej nawierzchni) przedostaje się do kanalizacji kablowej i w najbliższym otoczeniu kabla reaguje z jonami wodorotlenowymi dając NaOH. Spolaryzowana katodowo powłoka ołowiana koroduje pod wpływem wodorotlenku. *Halperin* nazywa to zjawisko **korozją sodową**.

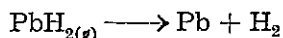
W późniejszych latach fizykochemicy podważyli teorię wodorotlenku sodowego.

W 1953 r. *Salzberg* [3, 4] wyprowadza teorię wodorku ołowiu. Zauważył on, że katody ołowiowe ulegają przy dużych gęstościach prądu częściowemu rozkładowi dając koloidalny ołów. Rozkład ten zaobserwowany był zarówno w roztworach alkalicznych, jak i słabo kwaśnych. *Salzberg* dowodzi, że przyczyną rozpadu jest powstawanie lotnego nietrwałego wodorku ołowiu o wzorze PbH_2 . Wodorek ten powstaje ilościowo przy gęstościach prądu rzędu $10\text{--}50\text{ mA/cm}^2$ przypuszczalnie wg reakcji



gdzie $Pb(H)$ oznacza chemicznie adsorbowany na ołowiu wodór, indeks g oznacza związek lotny.

Powstały PbH_2 rozkłada się na ołów i wodór



Van Muylder i *Pourbaix* [5] prowadząc badania z bardzo czystym ołowiem otrzymali również przy intensywnej polaryzacji katodowej ($10\text{--}50\text{ mA/cm}^2$) koloidalny ołów.

W przypadku gdy metal pokryty jest błonką ochronną, pewna ilość jonów wodorowych dyfunduje przez błonkę rozładowując się przy powierzchni metalu. W wyniku tego następuje niszczenie błonki i równoczesne obniżenie odporności korozyjnej [6]. Wodorki metalu tworzą się wraz z zanikiem ochronnego działania błonki tlenkowej na powierzchni metalu.

Bruckner i *Weinwright* [7] dowodzą, że w konsekwencji ochrony katodowej ołowianej powłoki kabla tworzy się na niej w obecności soli wapnia lub magnezu błonka albo krusta, złożona z uwodnionych tlenków wapnia i magnezu. Szybkość powstawania takiej krusty jest tym większa, im większe jest stężenie soli w otoczeniu lub im większa jest gęstość prądu ochronnego. Bezpośredni kontakt katodowo spolaryzowanego ołowiu z ziemią sprzyja szybszemu powstawaniu krusty.

Dopóki kabel jest spolaryzowany katodowo, dopóty krusta nie stanowi żadnego niebezpieczeństwa dla powłoki. Z chwilą przerwania dopływu prądu, silnie alkaliczne środowisko atakuje ołów.

Ponieważ środowisko korozyjne wytwarzane jest przez sam system ochrony, to oczywiste jest, że przerwa dopływu prądu polaryzującego spowoduje tym większe zniszczenia, im większy prąd płynie w obwodzie przed ustaniem ochrony.

Niszczenie ołowiu w warunkach ochrony katodowej *Bruckner* proponuje nazwać **korozją wywołaną produktami katodowymi**.

Przerwy w dopływie prądu polaryzującego ołowianą powłokę kabla mogą wystąpić na skutek:

- utworzenia krusty tlenkowej posiadającej dużą oporność,
- okresowych susz,
- dziennych lub sezonowych zmian w natężeniu prądów błądzących,
- utworzenia lepiej przewodzącej drogi dla prądu, poza układem ochrony.

W dalszych badaniach *Bruckner* [8] wykazuje, że proces rozpuszczania katodowo spolaryzowanego ołowiu najwyraźniej występuje przy wartościach pH ok. 13.

Przy wartościach pH 11 i 12 rozpuszczanie jest nieznaczne i może być jeszcze bardziej zredukowane przez utworzenie węglanowej błonki ochronnej, która przy takich wartościach pH prawie nie rozpuszcza się.

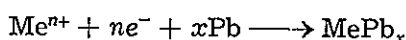
Maksymalna wartość pH, jaką można uzyskać w trakcie ochrony katodowej powłoki kabla, zależy w dużym stopniu od stężenia soli w elektrolicie otaczającym bezpośrednio katodę ołowianą a także od zawartości soli w środowisku przewodzącym pomiędzy katodą i anodą. Ponadto maksymalna wartość pH zależna jest od gęstości i rozkładu prądu polaryzującego oraz czynników utrudniających dyfuzję w układzie ochrony. Jednym z czynników utrudniających dyfuzję jest brak wody. Im niższy jest poziom wody w układzie chronionym, tym szybciej wzrasta wartość pH. Przy nie całkowicie zanurzoną kabl w elektrolicie pojawia się często na powierzchni ołowiu czerwony tlenek PbO. Jest on stosunkowo dobrze rozpuszczalny i dlatego nie spotykany w warunkach, gdy kabel pogrążony jest całkowicie w wodzie. PbO powstaje niekiedy pod wpływem produktów katodowych przy okresowej redukcji lub zaniku prądu ochronnego.

Praktyka wykazała, że kable ołowiane całkowicie pogrążone w wodzie lepiej wytrzymują warunki ochrony katodowej, nawet w przypadkach, gdy stężenie soli w otaczającej wodzie jest duże. Obecnie bada się nawet możliwości zalewania kanalizacji kablowych wodą w celu lepszego zabezpieczenia gołej powłoki kabla przed niszczeniem.

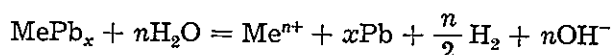
Inną teorię niszczenia katod ołowianych podaje *Angerstein* [9]. Dochodzi ona mianowicie do wniosku, że proces **rozpylania katody** ołowianej nie jest powodowany powstawaniem lotnych wodorków, jak utrzymuje Salzberg, ani mechanicznym działaniem zaadsorbowanego w me-

talu wodoru, lecz tworzeniem się stopów ołowiu z metalami lekkimi (Na, K, Mg). Stopy takie gwałtownie reagują z wilgotnym otoczeniem dając rozpylony ołów. Mechanizm procesu rozpylania tłumaczony jest następująco.

Przy dostatecznym obniżeniu potencjału katody, po przekroczeniu granicznej gęstości prądu w czasie elektrolizy, zaczyna się rozkładowanie jonów metalu mało szlachetnego, występującego w elektrolicie. Wydzielony metal tworzy na powierzchni katody stop



który następnie reaguje z wodą dając rozpylony ołów, wodór, jony metalu tworzącego stop oraz jony wodorotlenowe

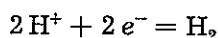
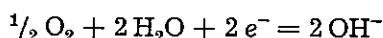


Z dotychczasowych rozważań wynika, że niszczenie katodowo spolaryzowanego ołowiu może występować na skutek:

- 1) rozpuszczania amfoterycznej błonki tlenkowej w silnie alkalicznym środowisku,
- 2) rozpylania katodowego.

Rozpuszczanie w środowisku alkalicznym może występować już przy niewielkich ujemnych potencjałach. W pobliżu katody ołowianej powstaje na skutek reakcji katodowych środowisko posiadające wartość $\text{pH} > 10$.

Przyczyny powstawania alkalicznego środowiska przy katodzie ołowianej leżą w reakcjach depolaryzacji tlenowej i wodorowej



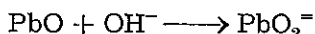
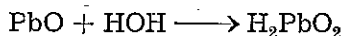
Niekiedy obie te reakcje zachodzą równocześnie.

Ze wzrostem wartości pH środowiska przykatodowego potencjał ołowiu przybiera wartości bardziej ujemne.

W gruntach i wodach gruntowych wartość pH waha się w granicach 2,5—11 [10]. Jeżeli przyjmiemy, że nawet krótkotrwała polaryzacja katodowa prowadzi do wzrostu pH w najbliższym otoczeniu katody, to granicę pH wyżej podaną można rozszerzyć przy glebach już z natury alkalicznych do 14.

Przy pewnych określonych wartościach pH powstaje na ołowiu pasywna błonka tlenkowa zabezpieczająca powierzchnię metalu przed dalszym niszczeniem. Podwyższenie wartości pH na skutek polaryzacji katodowej może powodować rozpuszczanie amfoterycznej błonki i odsłanianie aktywnych miejsc metalu chronionego.

Rozpuszczanie błonki tlenkowej na ołowiu posiada przypuszczalnie następujący mechanizm:



Tym właśnie zjawiskiem tłumaczy się obserwowane niekiedy przy ochronie katodowej obniżenie minimalnej ochronnej gęstości prądu z upływem czasu.

O przypadkach korozji ołowianej powłoki kabla na skutek alkalicznego środowiska informują administracje włoska, angielska, belgijska i rosyjska [11].

Badania przeprowadzone przez administrację włoską w celu wyjaśnienia tego typu korozji wykazały obecność tlenku ołowiu (PbO w formie tetragonalnej) przylegającego ściśle do powłoki ołowianej kabla. Otoczenie kabla we wszystkich badanych przypadkach było silnie alkaliczne. Wartości pH wahały się od 7,7 w odległości 1 m od kabla do 10 pH, w odległości 1 cm od powłoki ołowianej.

Dane administracji angielskiej z lat 1957—1960 wskazują na występowanie korozji na kablach spolaryzowanych katodowo, ułożonych w kanalizacji azbestowej. Korozja występowała w tych miejscach, w których kabel miał względem ziemi potencjał $-1,0$ do $-1,5$ V (w odniesieniu do niepolaryzującej elektrody siarczano-miedziowej). Przy wyższych potencjałach ujemnych (10 V) korozji nie stwierdzono.

Rozpylanie katodowe ołowiu zachodzi przy znacznych gęstościach prądu. Badania laboratoryjne i polowe prowadzone w Cebelcor (Centre Belge de la Corrosion) wykazały, że korozja tego typu występuje przy potencjałach $-2,1$ V i gęstościach prądu rzędu 10 mA/cm^2 . Gęstość ta jest 1000-krotnie większa od gęstości prądu potrzebnej dla uzyskania efektu ochronnego w warunkach laboratoryjnych i 1500 do 5000-krotnie wyższa od gęstości prądów stosowanych w praktyce ochrony katodowej kabli.

Przy zbyt ujemnych potencjałach zaobserwowano przede wszystkim niszczenie czystego ołowiu, natomiast ołów z domieszkami stopowymi, jaki często stosuje się w kablownictwie, zachowuje się w warunkach glebowych bardziej odpornie.

3. KABŁOWE OSŁONY OCHRONNE W WARUNKACH POLARYZACJI KATODOWEJ

Ochronę katodową stosuje się najczęściej do kabli z osłoną ochronną. Dobra osłona zmniejsza zużycie prądu polaryzującego, a także zużycie anody przy stosowaniu protektorów.

Ze zjawiskiem korozji w warunkach polaryzacji katodowej łączy się ściśle inne niekorzystne zjawisko, mianowicie odwarstwianie osłony ochronnej na kablu i w pewnym sensie niszczenie jej.

Na skutek polaryzacji zachodzi, jak już wyżej wspomniano, alkalizowanie środowiska przykatodowego, wydzielanie wodoru atomowego i tworzenie krusty wapniowej (węglany i tlenki Ca i Mg).

Oslony bitumiczne są zazwyczaj odporne na działanie alkali, lecz osady wydzielające się na metalu i w porach osłony ochronnej przyczyniają się do odwarstwiania tej ostatniej od metalu. Próby zastosowania powłoki gruntującej, odznaczającej się dobrą adhezją do metalu (Wash primer), nie udały się, gdyż grunt ten, na bazie żywic fenolowo-formaldehydowych rozpuszczał się w alkaliach.

Z podwyższeniem gęstości prądu wzrasta ilość wydzielanego wodoru. Wódór ten powoduje spęcherzanie i odwarstwianie powłoki bitumicznej.

W Stanach Zjednoczonych przeprowadzono badania nad zachowaniem się różnych osłon ochronnych w warunkach polaryzacji katodowej [12].

Badania prowadzone były przy stałym potencjale katody (pokrytej osłoną). Badania obejmowały zarówno syntetyczne elastomery jak i plastomery, a także osłony smołowe.

Stwierdzono, że zachowanie się osłony w dużym stopniu zależy od rodzaju materiału, jego elastyczności, adhezji, grubości warstwy, temperatury, przewodności elektrolitu i in.

Dotychczas nie znaleziono osłony, która by pod wpływem ochrony katodowej nie wykazywała spęcherzania. Spęcherzanie nie jest jednak groźne, jeśli pęcherze są bardzo drobne, a osłona wykazuje dobrą przyczepność do metalu, odporność mechaniczną i nie przepuszcza wilgoci.

Oslony z tworzyw modyfikowanych w kierunku zredukowania ich elastyczności wykazywały właśnie powyższe własności (np. neopren zmodyfikowany).

Zaobserwowano, że pęcherze na żywicach epoksydowych tworzą się dość późno (po około roku) i że niektóre powłoki epoksydowe wykazują po utworzeniu się niewielkiej ilości pęcherzy odporność na dalsze spęcherzanie.

4. KONTROLA OCHRONY KATODOWEJ

Po tym wszystkim, co dotychczas napisano na temat korozji katodowej, można by sądzić, że ochrona katodowa prowadzi do gorszych rezultatów niż całkowity brak ochrony. Tak jednak nie jest, gdyż 25-letnia praktyka za granicą w zastosowaniu ochrony tego typu do obołowiących kabli podziemnych przynosi bardzo dobre wyniki przy umiejętnym jej stosowaniu.

Umiejętnie prowadzona kontrola ochrony katodowej redukuje do minimum ryzyko korozji w warunkach katodowych oraz zapobiega odrywaniu się osłony ochronnej od powłoki kabla. Kontrola ta powinna obejmować:

- 1) właściwy dobór potencjałów polaryzacji ołowianej powłoki kabla dla danych warunków otoczenia,
- 2) stały dozór instalacji ochrony przez pomiary potencjałów polaryzacji,
- 3) właściwy dobór osłony ochronnej stosowanej wspólnie z ochroną katodową na kablu,
- 4) przy ochronie katodowej obołowiących kabli gołych, ułożonych w kanalizacjach — rozpatrzenie możliwości zalewania kanalizacji wodą.

Potencjały polaryzacji, odpowiednie dla danych warunków otoczenia, są ustalane wstępnie już przy projektowaniu ochrony katodowej na kablu.

Przy określaniu minimalnego potencjału *Marczenko* [10] posługuje się wzorem

$$-V_{min} = \pm V_{st} + (-a)$$

gdzie:

V_{min} — minimalny potencjał ochrony,

V_{st} — zmierzony potencjał stacjonarny powłoki ołowianej kabla w danych warunkach,

$-a$ — wielkość przesunięcia potencjału stacjonarnego ołowiu przy ochronie katodowej

$$-a \geq -40 \text{ mV}$$

Wartość liczbowa a określono laboratoryjnie badając efekt ochrony przy polaryzacji ołowiu różnymi gęstościami prądu w różnych elektrolitach. Stwierdzono przy tym, że zarówno w kwaśnym jak i w alkalicznym środowisku przesunięcie potencjału stacjonarnego o 40—50 mV w stronę wartości bardziej ujemnych jest zupełnie wystarczające dla osiągnięcia pełnej ochrony przed korozją elektrochemiczną.

Potencjał polaryzacyjny nie powinien przekraczać wartości maksymalnej, powyżej której wystąpić mogą ujemne zjawiska opisane poprzednio.

Wartość maksymalnego potencjału polaryzacji określa *Marczenko* [10] wzorem

$$-V_{max} = -V_{min} + (-b)$$

gdzie:

V_{max} — maksymalny potencjał ochrony,

$-b$ — wielkość przesunięcia potencjału minimalnego ołowiu przy ochronie katodowej,

$-b =$ — 400 mV w środowisku kwaśnym,

— 500 mV w środowisku alkalicznym.

Podane dla b wartości liczbowe potencjału oznaczone laboratoryjnie odpowiadają początkowi wydzielania się pęcherzyków wodoru na ołowiu w środowisku kwaśnym i alkalicznym.

W zależności od warunków otoczenia wspomniany autor przyjmuje dla ołowiu:

	I	II
V_{min} w środowisku kwaśnym	-0,20 V	-0,52 V
V_{min} w środowisku alkalicznym	-0,42 V	-0,74 V
V_{max} w środowisku kwaśnym	-0,60 V	-0,92 V
V_{max} w środowisku alkalicznym	-0,92 V	-1,24 V

(I potencjał podany względem normalnej elektrody wodorowej;

II — względem niepolaryzującej się elektrody siarczano-miedziowej).

Badania wykazały, że korozja ołowiu w warunkach katodowej polaryzacji występuje tylko w przypadku nadmiernej polaryzacji, tj. w warunkach wydzielania molekularnego wodoru na katodzie. Korozja ołowiu w środowisku alkalicznym jest nieznaczna; nie można jej uważać za tzw. intensywną korozję katodową.

Intensywną korozję katodową obserwowano w warunkach powstawania wodoru molekularnego, zarówno w środowiskach alkalicznych, jak i kwaśnych. Jest ona tym większa, im większa jest gęstość prądu polaryzującego. Przy wysokich gęstościach prądu korozja jest tak duża, że powłoka ołowiana kabla może być zniszczona w ciągu kilku godzin.

Zauważono, że katoda ołowiana niszczy się szybciej nie w środowisku alkalicznym, lecz w neutralnym, a zwłaszcza w roztworach chlorków. Intensywne niszczenie ołowiu w warunkach polaryzacji katodowej zależy nie tylko od stężeń soli w roztworze, lecz także od składu chemicznego ołowiu. Ołów czysty koroduje szybciej niż ołów z dodatkami stopowymi (Sb).

Po zainstalowaniu ochrony katodowej na kablu obołowionym wymagana jest stała kontrola skuteczności systemu ochrony.

Skuteczność tę należy badać mierząc potencjały polaryzacji. Jak już wyżej wspomniano, konsekwencją ochrony katodowej metalu zakopanego w ziemi jest powstawanie krusty z uwodnionych tlenków i węglanów wapnia i magnezu. Krusta taka daje silnie alkaliczne środowisko na wypadek przerwania ochrony katodowej.

Z odchyień wartości potencjałów polaryzacji w trakcie działania systemu ochrony można się do pewnego stopnia orientować w zmianach, jakie zachodzą na katodzie i w porę zastosować środki zaradcze, zapobiegając ujemnym skutkom obniżenia prądu polaryzującego względnie jego podwyższenia powodującego przeskok potencjału powyżej wyznaczonej dla danych warunków wartości maksymalnej (wartość bezwzględna).

W celu uniknięcia ujemnych skutków ochrony katodowej w stosunku do osłon antykorozyjnych na ołowiu należy dobierać takie materiały, które w warunkach ochrony katodowej ulegają niewielkim zmianom.

Na podstawie dotychczasowych badań [12] można twierdzić, że najbardziej odpowiednie będą materiały o niezbyt dużej elastyczności, np. modyfikowany neopren, mieszanki z żywicami epoksydowymi. Jednak materiały takie, dobre dla rurociągów stalowych układanych w ziemi, nie są zbyt wygodne dla kabli, dla których jednym z warunków produkcyjnych jest dobra elastyczność.

Należałoby prowadzić badania w kierunku znalezienia tworzywa o odpowiednich własnościach fizyko-chemicznych, które zapewniłoby odpowiednią dla kabli elastyczność a równocześnie posiadało jak najmniejsze tendencje do odwarstwiania od powłoki metalowej kabla w czasie działania ochrony katodowej.

Praktyka wykazała, że kable zanurzone całkowicie w wodzie ulegają w mniejszym stopniu niszczeniu. Fakt ten wykorzystują niektóre towarystwa telefoniczne za granicą, zalewając kanalizacje kablowe wodą.

Przy stosowaniu ochrony katodowej do kabli gołych, ułożonych w kanalizacjach, wspomniane wyżej zalewanie kanalizacji wodą redukuje skutki katodowego alkalizowania środowiska w przypadku przerwania dopływu prądu ochronnego.

5. BADANIA LABORATORYJNE

5.1. Opis badań

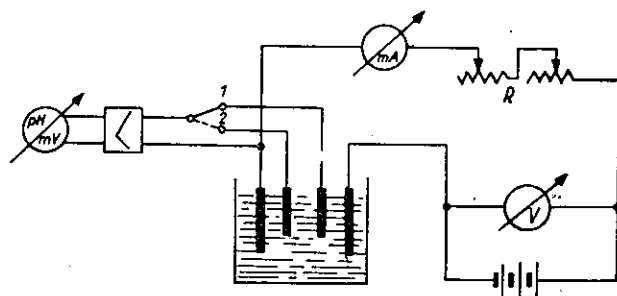
Doświadczenia przeprowadzone w laboratorium chemicznym Instytutu Łączności miały na celu zbadanie, przy jakim potencjale polaryzacji występuje wyraźna zmiana pH środowiska przykatodowego oraz zaobserwowanie zjawisk zachodzących na katodzie przy zmieniających się potencjałach polaryzacyjnych.

Schemat układu pomiarowego, jakim posługiwano się przy badaniach, pokazano na rys. 1.

Na rysunku 2 uwidoczniono doświadczalny zestaw aparatury.

Przeprowadzono trzy doświadczenia. Jako elektrolit stosowano neutralny roztwór 1% chlorku sodowego w ilości 6 l. Doświadczenia prowadzono w temperaturze około 16°C bez dodatkowego nawietrzania i mieszania elektrolitu. Źródłem prądu stałego był akumulator 6 V. Natężenie prądu regulowano włączonymi w obwód oporami. Pomiar natężenia prądu dokonywany był miliamperomierzem o oporności wewnętrznej 20 Ω . Pomiar potencjału elektrod wykonywano pH-metrem duńskim f-my Radio-

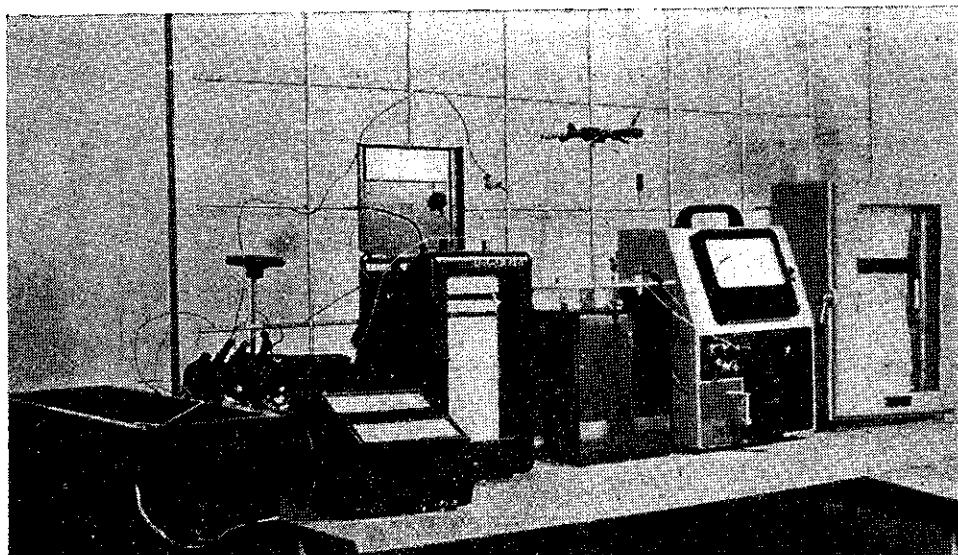
meter typ 22, przy użyciu kalomelowej elektrody odniesienia. Odczyn elektrolitu przylegającego bezpośrednio do katody zapisywany był włączonym w obwód przyrządem rejestrującym. Odczyn ten mierzono przy użyciu elektrod kalomelowej nasyconej i szklanej. Elektroda kalomelowa



Rys. 1. Schemat układu pomiarowego do badania zjawisk zachodzących na katodzie przy zmieniających się potencjałach polaryzacyjnych

umieszczona była w rurce szklanej wyciągniętej w kapilarę zwróconą w stronę katody. Koniec kapilary znajdował się w odległości 1 mm od powierzchni płytki katodowej. Rurkę szklaną, w której osadzono elektrodę kalomelową, wypełniono całkowicie 3% roztworem agaru, nasyconym chlorkiem potasu. Ciecz taka w temperaturze pokojowej tworzyła żel.

W pierwszym doświadczeniu katodą i anodą były płytki z ołowiu kablowego o powierzchni roboczej 2 dm². Pozostałą część płytki pokryto lakie-



Rys. 2. Zestaw aparatury pomiarowej do badania zjawisk zachodzących na katodzie, przy zmieniających się potencjałach polaryzacyjnych

Tablica 1

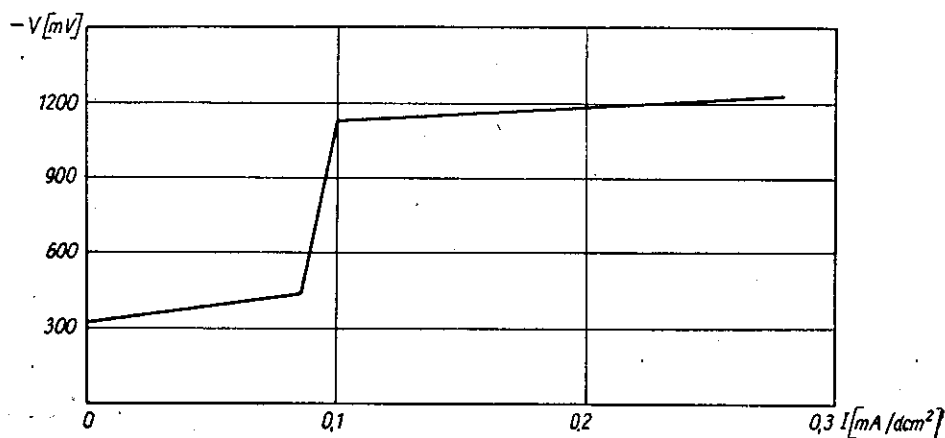
Zestawienie wyników układu katoda Pb-anoda Pb

Średnia gęstość prądu mA/dcm ²	Ujemny potencjał katody wzgl. kalomelowej elektr. (mV)	pH w przestrzeni katodowej	Uwagi
—	565	7,50	Pierwsze pojawienie się pęcherzyków wodoru na katodzie
0,085	667	9,90	
0,090	985		
0,100	1370		
0,118	1370		Intensywne wydzielanie wodoru na katodzie
0,125	1382		
0,150	1397		
0,275	1470		

rem asfaltowym. Doświadczenie prowadzono w ciągu 7 godzin, przy czym badano zmiany pH roztworu przykatodowego w miarę obniżania potencjału katody i wzrostu gęstości prądu.

Wyniki zestawiono w tablicy 1, a katodową krzywą polaryzacji tego układu podano na rys. 3.

W doświadczeniu drugim katodą była płytka ołowiana o powierzchni roboczej 2 dcm², anodą — pręt węglowy o ϕ 8 mm i o długości 100 mm. Badano zmiany potencjału katody z upływem czasu. Elektrolitem podobnie jak w doświadczeniu poprzednim, był neutralny 1% roztwór



Rys. 3. Katodowa krzywa polaryzacyjna ołowiu w roztworze KCl (1%) zawierającym jony ołowiu

chlorku sodowego. Elektrolizę rozpoczęto przy minimalnym potencjale polaryzacji i prowadzono obserwacje w ciągu 555 godzin. Wyniki zestawiono w tablicy 2.

Tablica 2

Zestawienie wyników badań układu Pb-C

Czas trwania próby (godz.)	Warunki ochrony	Natężenie prądu I/mA	Ujemny potencjał elektrody ołowianej wzgl. elektr. kalomelowej (mV)	pH	
—	—	—	587	7,5	Potencjał płytki ołowianej po zanurzeniu do elektrolitu w otwartym obwodzie
—	ciąga	0,08	640	7,55	
1	„	0,08	655	8,4	
15	„	0,09	1180	9,7	
18	„	0,09	1230	9,7	Pierwsze pęcherzyki gazu na katodzie
21	„	0,12	1250	9,7	
28	„	0,12	1280	9,6	Intensywne wydzielanie wodoru na katodzie
39	„	0,12	1335	9,7	
42	„	0,12	1300	9,6	
45	„	0,12	1280	9,5	
87	„	0,12	1285	—	Pierwsze pęcherze na powłoce asfaltowej pokrywającej płytkę ołowianą
	przerwa				
171	ciąga	0,12	—	—	
267	„	0,12	1350	—	
339	„	0,12	1357	—	Rozpylanie anody węglowej
435	„	0,12	1450	—	
507	„	0,12	1340	—	
555	„	0,12	1330	—	Katoda: płytka ołowiana Anoda: węglowa Elektrolit: 1% NaCl SEM: 2,0 V Powierzchnia wystawiona na działanie elektr.: 2 dcm ² Ciężar katody przed rozpoczęciem prób: 163,2 g Ciężar katody po zakończeniu prób: 163,3 g

W doświadczeniu trzecim katodę stanowiła płytka ołowiana całkowicie pokryta lakierem asfaltowym, anodę — pręt węglowy. Doświadczenie prowadzono w ciągu 120 godzin obserwując, przy jakim potencjale polaryzacji następuje odstawanie powłoki asfaltowej na katodzie.

5.2. Omówienie wyników

Wyraźne przesunięcie wartości pH katolitu w neutralnym 1% roztworze NaCl występuje już, w ciągu pierwszej godziny elektrolizy, po przesunięciu potencjału statycznego ołowiu o około 100 mV w kierunku ujemnym. Zależność tę zaobserwowano zarówno w pierwszym, jak i w drugim doświadczeniu. Odpowiada to pierwszemu przegięciu katodowej krzywej polaryzacyjnej (rys. 3). Ponieważ zakres stosowania elektrody szklanej w pomiarach pH ogranicza się do 10, dalszych zmian pH nie brano już pod uwagę.

W pierwszym doświadczeniu minimalne wydzielanie pęcherzyków wodoru na płytce katodowej obserwowano przy potencjale polaryzacji ok. -1350 mV (względem elektrody kalomelowej nasyconej), tj. po przesunięciu potencjału statycznego katody o 680 mV w kierunku ujemnym. Odpowiada to drugiemu załamaniu krzywej polaryzacji (rys. 3). Po przesunięciu potencjału o dalsze 100 mV w kierunku ujemnym obserwowano wraz ze wzrostem gęstości prądu bardziej intensywne wydzielanie wodoru na katodzie.

W doświadczeniu drugim pierwsze pęcherzyki wodoru zaobserwowano przy potencjale katody -1230 mV, tj. po przesunięciu potencjału statycznego katody o 640 mV. Intensywne wydzielanie wodoru na katodzie występuje po przesunięciu potencjału polaryzacji o dalsze 50 mV. Przy dłuższym działaniu prądu polaryzującego, po około 300 godz. następowało rozpylanie anody węglowej. Zarówno w pierwszym jak i w drugim doświadczeniu nie zauważono strat wagowych katody, mimo że potencjały polaryzacyjne w obu przypadkach przekraczały w końcowej fazie doświadczeń maksymalne potencjały ochronne dla ołowiu, wyznaczone doświadczalnie w CNIIS [10].

Powstawanie pęcherzy i odstawanie osłony asfaltowej od metalu obserwowano już przy potencjałach polaryzacyjnych rzędu -1350 mV względem elektrody kalomelowej nasyconej. Przy większych gęstościach prądu polaryzującego powstają tak wielkie pęcherze na osłonie asfaltowej, że traci ona całkowicie kontakt z metalem na dużej przestrzeni. Pęcherze te jednak nie mają tendencji pęknięcia. Po przerwaniu dopływu prądu polaryzującego nagromadzony w nadmiarze gaz ulatnia się przez porowatą i cienką błonkę pęcherza, po czym ten ostatni „osiada”.

5.3. Wnioski

Z przeprowadzonych badań wynika, że wyraźna zmiana pH otoczenia przykatodowego występuje po przesunięciu potencjału statycznego ołowiu o 100 mV w kierunku ujemnym.

Przesunięcie potencjału statycznego ołowiu powyżej 600 mV w kierunku ujemnym (w elektrolitach neutralnych) jest niebezpieczne ze względu na intensywne wydzielanie wodoru i odwarstwianie osłony ochronnej na metalu.

Przy stałej gęstości prądu polaryzującego, potencjały polaryzacji mogą się zmieniać w znacznej mierze (tabl. 2). Dlatego przy instalacji ochrony katodowej nie należy kierować się stałą gęstością prądu, lecz kontrolować zmieniający się potencjał.

Odwarstwianie osłony ochronnej występuje po rozpoczęciu intensywnego wydzielania wodoru. Przy ochronie katodowej należy unikać potencjałów powodujących intensywne wydzielanie wodoru.

Strat wagowych katody w trakcie badań nie zaobserwowano. Wydaje się więc, że w granicach potencjałów polaryzacyjnych stosowanych w doświadczeniach nie występują zjawiska powodujące niszczenie powłoki metalowej kabla.

W dalszym ciągu tej pracy prowadzone będą badania w warunkach polowych, mianowicie badania w elektrolicie glebowym, w warunkach stosowania ochrony katodowej.

WYKAZ LITERATURY

1. Tomaszow N. D.: Teoria korozji i zaszczity metali. Izdatielstwo Akademii Nauk SSSR. Moskwa 1960, s. 241.
2. Halperin H.: Trans. Electrochem. Soc. 1945, t. 87, s. 89.
3. Salzberg H. W.: Cathodic lead disintegration and hydride formation. J. Electrochem. Soc. 1953, nr 3.
4. Gastwirt L. W., Salzberg H. W.: Disintegration of lead cathodes II. J. Electrochem. Soc. 1957, nr 12.
5. Van Muylder J., Pourbaix: Rapport Technique nr 14, Centre Belge d'Etude de la Corrosion.
6. Draley J. E., Ruther W. E.: Some unusual effects of hydrogen in corrosion reactions. J. Electrochem. Soc. 1957, nr 6.
7. Bruckner W. H., Wainwright R. M.: Lead cable sheath corrosion under cathodic protection conditions. Corrosion nr 2/1957.
8. Bruckner W. H., Jansson O. G.: Cathodic protection of lead cable sheath. Corrosion nr 7/1959.
9. Angerstein H.: Katodowe rozpylanie ołowiu. Prace Konferencji Elektrochemicznej. Warszawa 15—19 listopada 1955. PWN Warszawa 1957.
10. Marczenko A. F., Iwanowa N. I., Tretiakowa K. M.: O wozmożnosti intensiwnoj korozji swincowej oboloczki kabielej pri katodnoj poliarizacji i zaszczitnych potencjalach. Sbornik Naucznych Trudow. Wyd. 1. CNIIS Moskwa 1958.
11. CCITT (Comité-Consultatif International Télégraphique et Téléphonique) Livre Rouge Tome III. II-e Assemblée Plénière New Delhi 1960. Septième Partie. Avis (Série L) Questions et Textes de Caractère Documentaire Concernant la Protection des Enveloppes de Câble et des Poteaux. UIT 1961.
12. Corrosion nr 10/1958, s. 105.

O. Скиба-Рогальска

КОРРОЗИЯ СВИНЦА В УСЛОВИЯХ КАТОДНОЙ ЗАЩИТЫ

Резюме

Приведён обзор современных понятий по вопросу коррозии свинца в условиях катодной защиты, а также результаты произведённых до сих пор лабораторных исследований, касающихся поведения свинца и битумного защитного покрова при катодной поляризации.

Исследования охватывают потенциалы поляризации, при которых происходит отчётливое изменение pH в прикатодном пространстве, а также потенциалы выделения водорода при катоде.

O. Skiba-Rogalska

THE CORROSION OF LEAD IN CONDITIONS OF CATHODE PROTECTION

Summary

The article describes the recent ideas concerning the lead corrosion when the cathode protection is applied, as well as the results of laboratory research concerning the behaviour of the lead and of the bitumen protective layer in the case of cathode polarisation.

In these studies there are also examined the polarisation potentials which cause distinct pH changes in the space around the cathode, as well as the potentials of hydrogen — emanation on the cathode.

O. Skiba-Rogalska

LA CORROSION DU PLOMB EN CONDITIONS DE LA PROTECTION CATHODIQUE

Resumé

On passe en revus les notions modernes au sujet de la corrosion du plomb en conditions de protection cathodique, ainsi que le résultats des recherches laboratoires sur le comportement du plomb et de la couche protectrice bitumique dans le cas de polarisation cathodique.

Dans ces études sont examinés aussi les potentiels de polarisation, qui produisent un changement remarquable de pH dans l'espace voisin de la cathode, ainsi que les potentiels du dégagement de l'hydrogène sur la cathode.

O. Skiba-Rogalska

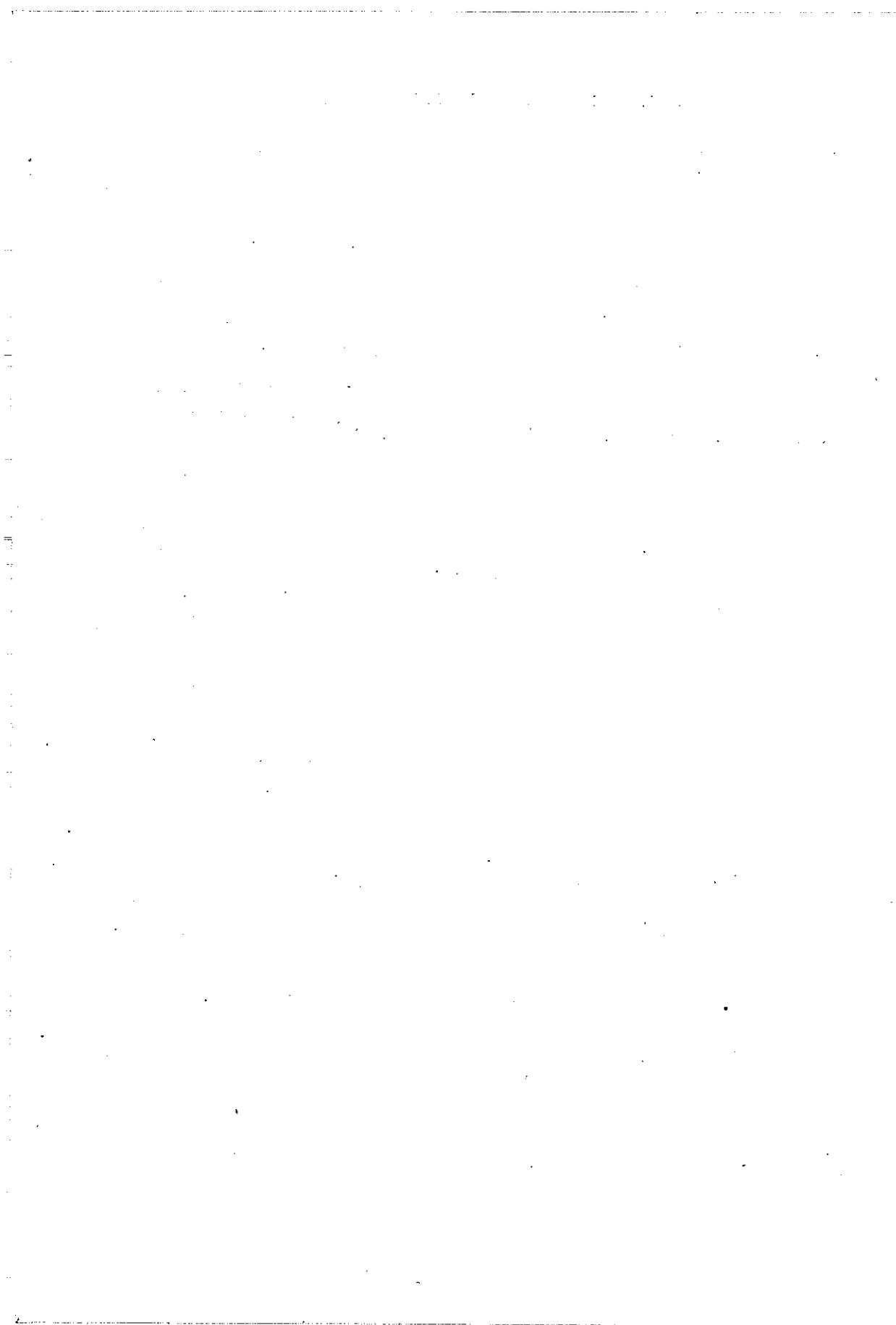
BLEIKORROSION BEI KATHODISCHEM SCHUTZ

Zusammenfassung

Es wird eine Übersicht gegenwärtiger Begriffe betreffend Bleikorrosion bei kathodischem Schutz gegeben.

Es werden Ergebnisse bisheriger Laboratoriumsuntersuchungen über das Benehmen von Blei und von bituminöser Schutzumhüllung bei kathodischer Polarisation mitgeteilt.

Untersuchungen umfassen diejenigen Polarisationspotentiale, bei denen eine deutliche Verschiebung der pH-Werte in der Nähe der Kathode erfolgt, sowie Potentiale der Wasserstoffentwicklung auf der Kathode.



KALINA PAKOČA

620.193 : 621.315.2.021

BADANIA PRODUKTÓW KOROZJI OŁOWIANYCH POWŁOK KABLI TELEKOMUNIKACYJNYCH

Rękopis dostarczono do Komitetu Redakcyjnego 5. 4. 1962 r.

Praca dotyczy ustalania przyczyn korozji, powodującej uszkodzenia ołowianych powłok kabli telekomunikacyjnych będących w eksploatacji, na podstawie badania produktów korozji ołowiu.

W części teoretycznej omówiono warunki powstawania różnych soli ołowiu, stanowiących produkty naturalnej korozji ołowianych powłok. Następnie podano metody badań produktów korozji ołowiu.

W końcowej części pracy zebrano materiał dotyczący badań polowych i laboratoryjnych oraz przeprowadzono interpretację wyników analiz.

1. WSTĘP

Racjonalne projektowanie i budowa linii kablowych wymaga znajomości terenu pod względem jego agresywności w stosunku do ołowiu. Zbadanie własności terenu umożliwia zastosowanie odpowiedniej ochrony antykorozyjnej, co zasadniczo powinno zapewniać długotrwałą pracę linii i zabezpieczać przed koniecznością późniejszych kłopotliwych i kosztownych remontów.

Jednak w praktyce przypadki korozji ołowianych powłok kabli będących w eksploatacji są częste, a przyczyną ich jest nie tylko niewłaściwie zaprojektowana i źle wykonana ochrona antykorozyjna. Zdarza się, że teren, przez który przebiega trasa kablowa, zmienia swój charakter i tym samym stopień zagrożenia korozyjnego. Przyczyną takich zmian agresywności środowiska otaczającego kabel może być na przykład budowa obiektu przemysłowego w pobliżu ułożonego kabla lub intensywne nawożenie gleby. W takich przypadkach ochrona antykorozyjna, zasadniczo prawidłowo zaprojektowana dla środowiska mniej agresywnego, staje się niewystarczająca w nowych bardziej niebezpiecznych warunkach i kabel ulega niszczeniu. Przy wymianie uszkodzonego odcinka linii kablowej konieczne jest stwierdzenie, na skutek jakich czynników zaistniała korozja. Stwierdzenie przyczyn korozji jest zagadnieniem trud-

nym. Pomiary przewodności gleby i rozkład potencjałów między kablem i ziemią, jak również analiza chemiczna gleby nie zawsze są wystarczające. Duże i czasami decydujące znaczenie przy ocenie przyczyn zjawiska ma zbadanie uszkodzonej powłoki kabla i ustalenie składu chemicznego produktów jej korozji. Badanie produktów korozji ołowiu, które jest tematem tej pracy, stanowi więc część bardzo szerokiego zagadnienia, a mianowicie ustalania przyczyn korozji powodującej uszkodzenia ołowianych powłok kabli telekomunikacyjnych, będących w eksploatacji.

2. RODZAJE KOROZJI

Korozja jest to niszczenie metalu drogą przemian w rozmaite związki pod wpływem działania czynników chemicznych lub elektrochemicznych. Rozróżniamy więc korozję metali: chemiczną i elektrochemiczną.

Korozji chemicznej nie towarzyszy przepływ prądu elektrycznego; jest to reakcja chemiczna metalu z otaczającym go środowiskiem i występuje przy działaniu na metal suchych gazów i płynnych nieelektrolitów.

Ze względu na to, że kable układane w ziemi atakowane są głównie przez korozję elektrochemiczną, ten rodzaj korozji będzie omówiony bardziej szczegółowo.

Do korozji elektrochemicznej zalicza się takie procesy, w których niszczeniu metali towarzyszy przepływ prądu elektrycznego. Zachodzi ona przy działaniu na metal roztworów elektrolitów. Zjawisko oparte jest na dwóch oddzielnych procesach: anodowym i katodowym. W procesie anodowym następuje rozpuszczanie metalu, który przechodzi do roztworu w postaci uwodnionych jonów, tracąc równoważną ilość elektronów. W procesie katodowym nadmiar elektronów istniejących w metalu wiązany jest przez jakikolwiek depolaryzator (jon, atom, cząsteczka). W obwodzie zewnętrznym ogniwa odbywa się stały ruch elektronów posuwających się od anody do katody. Proces anodowy i katodowy lokalizują się na różnorodnych powierzchniach metalu położonych blisko siebie lub oddalonych.

Podział korozji elektrochemicznej według zaleceń CCITT (Comité Consultatif International Télégraphique et Téléphonique) opiera się na stopniu wzajemnego oddalenia stref anodowych i katodowych ogniw korozyjnych. W przypadku gdy strefy anodowa i katodowa są oddalone od siebie, mamy do czynienia z odmianą korozji elektrochemicznej, nazywaną według CCITT korozją elektrolityczną. Prąd towarzyszący korozji elektrolitycznej może być dowolnego pochodzenia; często źródłem jego

są instalacje elektryczne prądu stałego. Zachodzi wówczas bardzo groźna elektroliza wywołana działaniem prądów błądzących. Powłoka kabla zachowuje się jak przewodnik o małej oporności; prąd wpływa do niej w strefie katodowej (w stosunku do otaczającego środowiska) i wypływa w strefie anodowej, w której metal ulega niszczeniu. Rodzaj powstających produktów korozji zależy od różnicy potencjałów między powłoką kabla i otaczającym środowiskiem. Metale, których tlenki posiadają charakter amfoteryczny, a więc i ołów, w specjalnych warunkach mogą podlegać niszczeniu również w strefie katodowej. Jest to tak zwana korozja katodowa, której sprzyjają duże ilości soli wapnia i sodu w glebie oraz jej wysokie pH (gleby alkaliczne). Jeżeli gęstość prądu elektrolizy jest wystarczająca dla wytworzenia wolnego wapna $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a za mała dla wytworzenia ochrony katodowej, wówczas wapno reaguje z ołowiem i tworzą się rozpuszczalne ołowiny wapnia [4].

Korozja elektrolityczna może być również spowodowana niejednorodnością składu metalu w różnych odcinkach kabla albo niejednorodnością gleby na trasie kabla (różnice w składzie chemicznym, w stopniu napowietrzenia i inne).

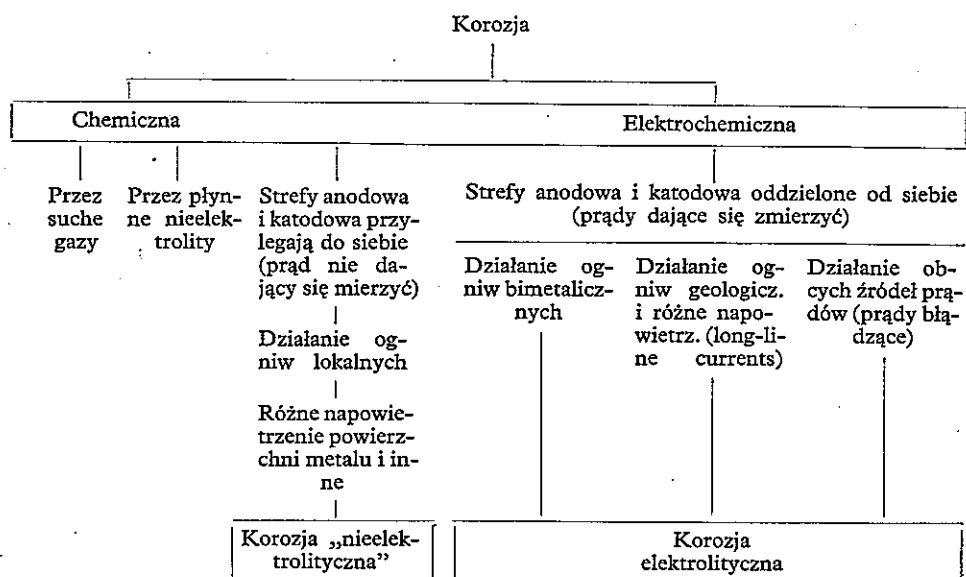
Korozję elektrochemiczną, zachodzącą wskutek działania mikroogniw lokalnych (strefy anodowe i katodowe położone blisko siebie) według zaleceń CCITT, nazywa się korozją nieelektrolityczną. Wydaje się, że słuszniejsze byłoby wprowadzenie innego terminu, bardziej określającego istotę zachodzących procesów, na przykład „korozja mikrogalwaniczna”. Ten rodzaj korozji kabli wywołuje najczęściej agresywny charakter środowiska, na przykład wody ściekowe lub rozpuszczone w wodzie sole agresywne. Na ołowianej powłoce kabla znajdującego się w takim środowisku powstają lokalne mikroogniwa. Tworzenie się ogniw lokalnych może być również spowodowane i innymi przyczynami, np. różnicą w napowietrzeniu powierzchni metalu.

W czasie pracy ogniw w strefach anodowych tworzą się sole ołowiu, a w strefach katodowych substancje alkaliczne. Bardzo bliskie położenie stref anodowych i katodowych (charakterystyczne dla korozji nieelektrolitycznej) umożliwia wzajemną dyfuzję produktów korozji i wskutek powstawania nowych związków ołowiu, często łatwiej rozpuszczalnych w wodzie, może jeszcze bardziej wzmacniać się proces niszczenia.

Zjawisko wzajemnej dyfuzji tłumaczy powstawanie zasadowych soli ołowiu, np. zasadowego chlorku. Jeżeli elektrolit zawiera jony Cl^- to w pierwszym stadium procesu w strefie anodowej tworzy się chlorek ołowiu, a w strefie katodowej powstają substancje alkaliczne. Po upływie pewnego czasu, wskutek wzajemnej dyfuzji produktów procesu anodowego i katodowego, tworzy się zasadowy chlorek.

W tablicy 1 podano podział korozji według zaleceń CCITT [4].

Tablica 1



3. SPOSOBY OKREŚLANIA RODZAJU KOROZJI OŁOWIANYCH POWŁOK KABŁOWYCH

Określenie rodzaju korozji w większości przypadków pozwala na ustalenie przyczyn powodujących zniszczenie danego odcinka kabla.

Przy ocenie rodzaju korozyjnego uszkodzenia kabla przeprowadza się przede wszystkim wizję lokalną terenu, zwracając uwagę na znajdujące się w pobliżu zakłady przemysłowe i usytuowanie sieci trakcji elektrycznej prądu stałego. Notuje się miejsca spływu ścieków przemysłowych i inne charakterystyczne dla danego terenu warunki mogące mieć wpływ na zanieczyszczenia gleby otaczającej kabel. Następnie przeprowadza się pomiary elektryczne oporności gleby i rozkładu potencjałów oraz analizę chemiczną gruntu. Zebrane dane służą do scharakteryzowania terenu. Teraz przystępuje się do badań uszkodzonej powłoki kabla. Po otwarciu rowu kablowego sprawdza się stan zewnętrzny warstw izolacyjnych. W niektórych przypadkach, np. gdy nasuwa się przypuszczenie, że odzież kabla została wykonana z niewłaściwych surowców, przeprowadza się jej analizę fizyko-chemiczną.

Następnie notuje się zewnętrzne zmiany powłoki kabla, ustala się głębokość korozyjnego zniszczenia, obserwuje się, czy korozja równomiernie rozprzestrzeniła się na całej powierzchni, czy też występuje w postaci plam lub wżerów i poddaje się próbkę oględzinom mikroskopowym. Wy-

Tablica 2

Charakter zaatakowania powłoki kabla i skład produktów jego korozji w zależności od rodzaju korozji i otaczającego środowiska

Rodzaj korozji	Rodzaj otaczającego środowiska	Charakter zaatakowania powłoki kabla	Skład i charakter produktów korozji
Korozja nieelektrolityczna	<p>Wody kwaśne lub alkaliczne $\text{pH} < 6,5$ lub $\text{pH} > 8$. Duże stężenie chlorków, często azot pod postacią różnych związków.</p> <p>Wody ściekowe lub wody o dużej zawartości soli amonowych i produktów organicznych (gnojówki)</p>	<p>Typ I</p> <p>Zaatakowanie powierzchniowe, dosyć równomiernie rozmieszczone na całej powierzchni; granice kryształów metalu nie bardzo zniszczone. Korozja w kształcie płytkich spodków</p>	<p>Produkty korozji składają się głównie z węglanu ołowiu, zasadowego węglanu albo tlenku ołowiu. Czasami można wykryć azotyny.</p> <p>Produkt korozji czasami w stanie rozpuszczonym w zetknięciu z powietrzem mętnieje i wytrąca się z roztworu pod postacią osadu zawierającego tlenek ołowiu PbO</p>
	<p>Wody czyste o bardzo małej zawartości jonów, $6,5 < \text{pH} < 8$. Obecność tlenu i dwutlenku węgla</p>	<p>Typ II</p> <p>Zaatakowanie powierzchni w postaci małych otworków. Otworki te stanowią wejście do jam wewnętrznych, często rozgałęzionych, czasami przechodzących na wskroś ołowiu.</p> <p>Jamy te często wypełnione są roztworem produktów korozji, w skład którego wchodzi złożone sole ołowiu. Sole te w kontakcie z powietrzem przekształcają się w węglany. Węglany mogą tworzyć na powierzchni ołowiu małe nabrzmienia</p>	
	<p>Zjawisko korozji elektrolitycznej przyspiesza wilgotne środowisko oraz zawartość w wodach rozpuszczonych soli</p>	<p>Zaatakowanie w formie jam o brzegach poszarpanych, długie bruzdy w metalu. Jamy mogą być porozrzucane bezładnie albo rozmieszczone wzdłuż kabla. Jamy bywają wypełnione produktami korozji, które wydostają się na powierzchnię ołowiu, przypominając z wyglądu krosty. Krosty powodują czasami odstawanie odzieży kabla.</p> <p>Zaatakowanie kryształów metalu</p>	<p>Produkt korozji tworzy twardy nalot i zawiera bardzo różne ilości chlorków, siarczanów, a przede wszystkim zasadowy węglan.</p> <p>W przypadku ostrej korozji można wykryć dwutlenek ołowiu, który po pewnym czasie przekształca się w węglan ołowiu</p>

gląd zewnętrzny skorodowanej powierzchni pozwala na wyciągnięcie wstępnych wniosków o rodzaju zaistniałej korozji.

Korozja elektrotechniczna, wywołana działaniem mikroogniw, bez udziału prądów błędzących, rozprzestrzenia się dosyć równomiernie na całej powierzchni powłoki kabla w postaci wżerów w kształcie spodków o łagodnych brzegach.

Korozja elektrolityczna powoduje przeważnie pojawienie się jam i wżerów o ostrych krawędziach. Zniszczenia te rozmieszczone są często wzdłuż powłoki kabla.

Po oględzinach zewnętrznych przystępuje się do identyfikacji produktów korozji ołowiu. Skład chemiczny soli ołowiu, stanowiących produkty jego korozji, zależy od warunków elektrochemicznych otaczającego środowiska. Sole te występują prawie zawsze pod postacią soli złożonych i klasyczna analiza chemiczna, pozwalająca jedynie na wykrywanie jonów, nie daje pełnego rozpoznania. Identyfikację tych związków można przeprowadzić, badając ich strukturę analizą dyfrakcyjną promieniami X. Analizy rentgenowskie produktów korozji, przeprowadzane w kilku naukowych ośrodkach, wykazały, że procesy przebiegające w czasie korozji ołowiu są trudne do usystematyzowania, produkty korozji nie są trwałe, pod wpływem czasu i czynników zewnętrznych przekształcają się w inne związki i dlatego wyciąganie wniosków z badań wymaga dużej wprawy i wnikliwości. Analiza dyfrakcyjna promieniami X wykazała istnienie wielu związków ołowiu dotychczas nie rozpoznanych i nie wykrytych w produktach korozji i dowiodła, że identyfikacja produktów korozji ma większe znaczenie niż dotychczas przypuszczano.

Po wykonaniu badań środowiska otaczającego kabel, obserwacji uszkodzeń powłoki i zanalizowaniu produktów korozji, na ogół możliwe jest określenie przyczyn korozji.

W praktyce orientacyjnie można posługiwać się tabl. 2 [4], w której podany jest charakter zaatakowania powierzchni kabla oraz skład i charakter produktów korozji w zależności od rodzaju korozji i otaczającego środowiska.

Zestawione w tablicy dane staną się bardziej zrozumiałe po wyjaśnieniu warunków tworzenia się soli ołowiu w procesach jego naturalnej korozji.

4. WARUNKI TWORZENIA SIĘ SOLI OŁOWIU W PROCESACH JEGO NATURALNEJ KOROZJI

Według publikowanych danych [4, 6, 7, 8, 9] warunki tworzenia się różnych soli ołowiu w procesach jego naturalnej korozji są następujące.

4.1. Tlenek ołowiu

Stwierdzono, że w powstawaniu niektórych produktów korozji odgrywa przejściową rolę uwodniony tlenek ołowiu o składzie $2\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Związku tego nie wykryto w produktach korozji naturalnej, gdyż wchodzi on w reakcję z dwutlenkiem węgla tworząc węglany lub zasadowe węglany. Uwodniony tlenek ołowiu może również przekształcić się początkowo w żółty, a następnie w czerwony tlenek ołowiu. Żółty tlenek ołowiu, krystalizujący w układzie rombowym, jest nietrwały w normalnej temperaturze i obecność jego w produktach korozji pozwala przypuszczać, że proces korozji nastąpił bardzo szybko. Żółty tlenek przekształca się w czerwony tlenek ołowiu, krystalizujący w układzie pseudotetragonalnym.

W produktach naturalnej korozji nigdy nie stwierdzono obecności drugiej odmiany czerwonego tlenku krystalizującego w układzie tetragonalnym.

Odmiana czerwonego tlenku ołowiu (występująca w produktach korozji) nie zawsze odpowiada stechiometrycznemu wzorowi PbO (np. $\text{PbO}_{1,02}$). Czerwony tlenek ołowiu tworzy się głównie pod wpływem działania wód silnie alkalicznych, np. wód będących w kontakcie z zaprawą wapienną lub świeżym cementem. Czynnikiem korozyjnym jest tu wodorotlenek wapnia, związek silnie alkaliczny i częściowo rozpuszczalny w wodzie. Pod jego wpływem powstaje nietrwały ołowiń wapnia Ca PbO_2 , który następnie przekształca się przez stadium tlenku żółtego w tlenek czerwony. Czerwony tlenek można również wykryć w produktach korozji powstających pod wpływem środowisk nie alkalicznych, wówczas jednak nie stanowi on głównego składnika. Czerwony tlenek ołowiu może być poza tym produktem korozji elektrolitycznej występującej przy niewielkich gęstościach prądu. Uszkodzenia korozyjne mają wówczas kształt kraterów.

4.2. Wyższe tlenki ołowiu

Literatura podaje istnienie wielu wyższych tlenków ołowiu (Pb_2O_3 , Pb_3O_4 , PbO_2 jak również $\text{PbO}_{1,87}$). Zawartość tlenu w tych tlenkach może wahać się w szerokich granicach bez widocznej zmiany budowy krystalicznej, a skład chemiczny nie zawsze odpowiada stechiometrycznym wzorom.

W produktach korozji naturalnej ołowiu stwierdzono obecność tylko dwóch z tych tlenków, a mianowicie PbO_2 oraz odmianę dwutlenku — uboższą w tlen $\text{PbO}_{1,87}$; nigdy nie wykryto Pb_2O_3 , jak również Pb_3O_4 .

Obecność w produktach korozji brunatnego dwutlenku ołowiu nawet w ilościach śladowych świadczy o korozji elektrolitycznej, jednak brak

jego nie eliminuje całkowicie możliwości tego rodzaju korozji. Wyższe tlenki ołowiu tworzą się tylko w określonych warunkach. Stwierdzono, że reakcja powstawania PbO_2 zachodzi przy dużej gęstości prądu, nie mniejszej niż 10^{-3} A/cm^2 ; przy tym skład elektrolitu odgrywa również pewną rolę, ale mniej ważną.

Jeżeli elektrolit stanowią wody gruntowe o przeciętnej zawartości rozpuszczonych soli, to do wytworzenia dwutlenku ołowiu potrzebna jest różnica potencjałów między kablem i ziemią powyżej 1 V. Zasada ta nie odnosi się do środowisk alkalicznych.

W normalnych warunkach korozji, bez zewnętrznego źródła prądu (prądy błądzące), gęstość prądu na ogół nie osiąga tak wysokich wartości.

Obecność dwutlenku ołowiu w produktach korozji związana jest zazwyczaj z głęboką korozją w formie użerów o ostrych ściankach; czasami uszkodzenia kabla mają charakter międzykrystaliczny. Badania międzykrystalicznej korozji kabli wyświeśliły mechanizm tworzenia się wyższych tlenków ołowiu. Zaobserwowano mianowicie, że bezpośrednio na ołowiu znajdowała się cienka błonka żółtego tlenku ołowiu, a na niej warstewka czerwonego tlenku (pseudotetragonalnego). Oba tlenki pokryte były grubą warstewką mieszaniny dwutlenku PbO_2 i $\text{PbO}_{1,87}$. Obserwacje te dowodzą, że anodowe utlenianie ołowiu odbywa się stopniowo i że w pierwszym stadium powstają tlenki ołowiu dwuwartościowego.

4.3. Węglany ołowiu

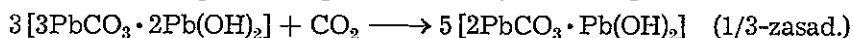
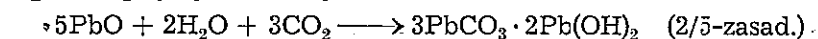
Węglany ołowiu są najczęściej spotykanymi produktami korozji ziemnej ołowiu. Częsta obecność węglanów w produktach korozji tłumaczy się przekształcaniem się w węglany innych związków ołowiu pod wpływem długotrwałego działania kwasu węglowego znajdującego się w ziemi.

Znane są następujące węglany ołowiu:

- węglan ołowiu obojętny PbCO_3 ,
- węglan ołowiu zasadowy $[1/3 \text{ zasad.}/2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2]$,
- węglan ołowiu zasadowy $[2/5 \text{ zasad.}/3\text{PbCO}_3 \cdot 2\text{Pb(OH)}_2]$.

Dwutlenek węgla nie atakuje bezpośrednio ołowiu, węglany tworzą się pośrednio poprzez inne związki ołowiu, na przykład przez tlenki.

Przekształcanie się na przykład tlenku ołowiu w węglany przebiega według następujących reakcji:



Z przytoczonych reakcji widoczne jest, że do przekształcenia soli 2/5-zasadowej w sól 1/3-zasadową wystarczy niewielka ilość dwutlenku

węgla. Dlatego właśnie w produktach korozji rzadko spotyka się sól 2/5-zasadową w stanie czystym. Jeżeli stwierdza się w produkcji korozji znaczną ilość tej soli, można przypuszczać, że proces korozji nastąpił bardzo szybko. Przekształceniu w węglany podlegają wszystkie sole ołowiu, a najłatwiej sole słabych kwasów organicznych.

Obserwuje się to zjawisko w procesie korozji wywołanej przez wody ściekowe, gnojówki itp., końcowymi produktami korozji są przeważnie węglany.

Analogiczne zjawiska zachodzą w przypadkach korozji wywołanej procesem niszczenia juty przez bakterie. Wytworzone przez bakterie kwasy: mrówkowy, octowy, masłowy i inne atakują ołów. Powstałe przy tym związki ołowiu przekształcają się początkowo w zasadowe węglany, a końcowy produkt reakcji stanowi obojętny węglan ołowiu. Z powyższego wynika, że temu produktowi korozji odpowiadają bardzo różne rodzaje zaatakowania ołowiu i że stwierdzenie obecności węglanów nie identyfikuje rodzaju korozji. Dla ustalenia rodzaju korozji konieczne jest wykrycie śladowych ilości innych związków ołowiu, które nie zdążyły się jeszcze przekształcić w węglany.

4.4. Chlorki ołowiu

Chlorek ołowiu tworzy się często w pierwszym stadium korozji elektrochemicznej (zarówno elektrolitycznej jak i nieelektrolitycznej), w obecności wód gruntowych zawierających niewielkie ilości rozpuszczonych chlorków.

W procesie korozji elektrolitycznej chlorki tworzą się przeważnie wskutek działania prądów błądzących, przy czym dla utworzenia chlorku ołowiu nie jest konieczna tak duża gęstość prądu, jak dla utworzenia PbO_2 , a koncentracja chlorków w otaczającym środowisku może być bardzo mała.

Wskutek elektrolizy jony Cl^- koncentrują się w warstwie przyanodowej. Przyjmuje się na ogół, że kabel podlega korozji elektrolitycznej, jeżeli zawartość jonu Cl^- w produktach korozji jest większa niż w środowisku otaczającym.

Przy interpretacji zjawiska należy brać pod uwagę warunki lokalne, gdyż zdarzają się odstępstwa od tej zasady. Na przykład, jeżeli otaczające środowisko zawiera 0,01% chlorków, to o korozji elektrolitycznej świadczy zawartość chloru w produktach korozji nie mniejsza niż 1%. Natomiast w obecności wody morskiej zawierającej 2% chloru wykrywa się ok. 13% chloru w produktach korozji wytworzonych przez korozję nieelektrolityczną.

Produkt korozji o dużej zawartości chloru jest trwały i nie przekształca się w inne związki ołowiu, dopóki istnieją warunki elektrolizy. Jeżeli jednak wskutek zmiany warunków elektroliza ustaje, produkt korozji pod wpływem działania wód gruntowych ulega hydrolizie i przekształca się w sól złożoną, składającą się z chlorku i wodorotlenku ołowiu. Pod wpływem dwutlenku węgla tworzy się w dalszym etapie sól, składająca się z chlorku i węglanu ołowiu, a w końcowym stadium procesu powstaje zasadowy węglan ołowiu, zawierający tylko bardzo niewielkie ilości chlorku (czasami również niewielkie ilości siarczanów).

Tym samym przemianom podlega chlorek ołowiu powstający wskutek działania korozji nieelektrolitycznej.

Dotychczas w naturalnych produktach korozji wyodrębniono dwa chlorki ołowiu o składzie:

- zasadowy chlorek ołowiu $\text{PbCl}_2 \cdot \text{Pb(OH)}_2$
- tleno-chlorek ołowiu uwodniony $\text{PbCl}_2 \cdot 6\text{PbO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Występują one przeważnie w mieszaninie z innymi związkami ołowiu.

4.5. Siarczan ołowiu

W produktach korozji naturalnej wykryto istnienie siarczanu ołowiu PbSO_4 . Znaczne ilości siarczanu ołowiu w produktach korozji pozwalają przypuszczać, że kabel ulega działaniu korozji elektrolitycznej, zwłaszcza wtedy, gdy produkt ten zawiera większą ilość jonów SO_4'' niż otaczające go środowisko.

Jony SO_4'' (podobnie jak jony Cl') pod wpływem prądu elektrycznego koncentrują się w strefie przyanodowej.

Stwierdzono, że w procesie korozji elektrolitycznej, produkt korozji w pierwszym stadium zawiera przeważającą ilość jonów Cl' .

W miarę postępu korozji, w obecności wód zawierających jony SO_4'' , produkt korozji wzbogaca się w jony SO_4'' , a później w jony CO_3'' . Zjawisko to wywołane jest różnicą szybkości wędrówki jonów oraz różnicą rozpuszczalności utworzonych związków. Z zawartości jonów Cl' i SO_4'' w produktach korozji można ocenić przybliżony czas trwania elektrolizy.

4.6. Siarczek ołowiu

Siarczek ołowiu jest związkiem bardzo rzadko spotykanym w produktach korozji. Wykryto tę sól w przypadku korozji wywołanej działaniem siarkowodoru powstającego z rozkładu substancji organicznej (zdechły szczur zabłąkany w kanalizacji) oraz korozji wywołanej przez gaz świetlny. Siarczek ołowiu spotyka się również w świeżych produktach korozji

zachodzącej w warunkach beztlenowych, w których działają bakterie anero-bowe (beztlenowe). W obecności powietrza bardzo szybko PbS przekształca się w PbSO_4 , dlatego wykrycie PbS jest możliwe tylko na świeżo wykopanym kablu.

4.7. Azotyny i azotany ołowiu

Ze względu na dużą rozpuszczalność azotyny i azotany ołowiu występują normalnie w produktach korozji tylko w ilościach śladowych. Sole te niekiedy występują i pod postacią trudno rozpuszczalnych soli zasadowych.

Promieniami X metodą dyfrakcyjną zidentyfikowano w produktach korozji związek o składzie $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Sól ta powstała wskutek działania ekskrementów ptasich na powłokę kabla. Jony NO_2^- tego związku utworzyły się wskutek redukcji azotanu w procesie utleniania ołowiu.

4.8. Sole ołowiu kwasów organicznych

Produkty korozji powstałe wskutek działania na ołów kwasów organicznych są bardzo trudne do wykrycia. Większość kwasów organicznych tworzy sole ołowiu dobrze rozpuszczalne, a ponadto łatwo przekształcające się w węglany.

W wyniku działania na ołów kwasów organicznych, nawet w bardzo małych stężeniach, zachodzi silne niszczenie powłoki, ale żaden produkt korozji nie odkłada się na powierzchni ołowiu. Dlatego w przypadku, gdy nasuwa się przypuszczenie, że powodem korozji jest działanie kwasów organicznych, ekstrahuje się rozpuszczalnikiem organicznym środowisko otaczające kabel i analizuje związki organiczne zawarte w ekstrakcie.

4.9. Warstwy produktów korozji o nieregularnej formacji

W ziemi tworzy się czasami lokalnie ograniczona nieregularna warstwa produktów korozji: składa się ona zazwyczaj z soli bardzo trudno rozpuszczalnych, takich jak: siarczek ołowiu, węglany ołowiu lub siarczany ołowiu. Z teoretycznego punktu widzenia sole te powinny pasywować ołów. Związki te jednak mają wyższy potencjał niż znajdujący się bezpośrednio pod nimi ołów. Skutkiem tego możliwe jest utworzenie się ogniwa galwanicznego. Ołów znajdujący się pod taką warstwą staje się anodą i ulega silnej korozji. Jako przykład można podać siarczek ołowiu, który powoduje różnicę potencjałów osiągającą wartość 680 mV w stosunku do ołowiu, co prowadzi do szybkiego zniszczenia metalu.

5. METODY BADAŃ PRODUKTÓW KOROZJI OŁOWIU

5.1. Dane ogólne

W oparciu o dane z literatury i własne doświadczenia opracowano chemiczne metody badań produktów korozji ołowiu. Analizy przeprowadzano na próbkach skorodowanych powłok kablowych przysłanych do IŁ z terenu.

Opracowano dwa rodzaje metod, a mianowicie metody badań polowych i metody badań laboratoryjnych. W metodach badań polowych poleca się tylko przeprowadzenie kilku oznaczeń jakościowych. Badanie takie pozwala niekiedy na szybkie orientacyjne stwierdzenie, czy uszkodzenie powłoki kabla nastąpiło na skutek korozji nieelektrolitycznej wywołanej agresywnością gleby, czy też na skutek korozji elektrolitycznej wywołanej najczęściej przez prądy błędzące.

Przy omawianiu warunków tworzenia się soli ołowiu w procesach jego naturalnej korozji podano, że do powstania tlenków czterowartościowego ołowiu konieczna jest duża gęstość prądu korozyjnego oraz znaczna różnica potencjałów między kablem i ziemią. Z powyższego wynika, że wykrycie w badanym produkcie korozji PbO_2 świadczy o tym, że kabel jest niszczone przez prądy błędzące. Również o korozji elektrolitycznej świadczy większa zawartość jonów Cl^- w produkcie korozji niż w otaczającym środowisku; jak wiadomo bowiem, w warunkach elektrolizy jony Cl^- gromadzą się w strefie przyanodowej. W metodach polowych przyjęto jako kryterium agresywności gleby tylko wartość jej pH.

Metody badań laboratoryjnych oparte są na klasycznej analizie ilościowej. Z punktu widzenia teoretycznego dla identyfikacji produktów korozji powinno wystarczyć przeprowadzenie jakościowych oznaczeń.

Praktyka jednak wykazała, że przeważnie konieczne jest ilościowe oznaczenie zarówno poszczególnych anionów, jak też ołowiu (kationu wszystkich soli występujących w produktach korozji). Wyniki analizy ilościowej ułatwiają ustalenie składu chemicznego produktów korozji, co zawsze stanowi dużą trudność ze względu na występowanie ołowiu w połączeniach tlenowych i wodorotlenowych.

Jak już wspomniano, klasyczna analiza chemiczna nie daje całkowitego rozpoznania i w większości przypadków nie pozwala na dokładne zidentyfikowanie składu związków ołowiu występujących w produkcie jego korozji. Poza tym produkty korozji najczęściej występują na powłoce kabla w bardzo niewielkich ilościach. Wskutek tego wyniki analizy, przy stosowaniu małej naważki i dużym ciężarze atomowym ołowiu, są niezbyt dokładne (przy przeliczaniu ilości wykrytego anionu na odpowiedni związek ołowiu błąd oznaczenia wielokrotnie się powiększa).

Analiza chemiczna stanowi tylko część koniecznych badań, w przyszłości przewidziane są badania struktury i składu cząsteczek analizą dyfrakcyjną, promieniami X.

5.2. Polowe metody badań

5.2.1. Wykrywanie PbO_2

Do porcelanowej parowniczkii wlewa się kilka kropli roztworu czterometylodwuaminodwufenylometanu. Ze skorodowanej powłoki kabla zeskrobuje się niewielką ilość produktu korozji, wsypuje do roztworu w parowniczkę i dokładnie miesza.

W obecności PbO_2 roztwór przybiera natychmiast intensywne niebieskie zabarwienie. Jeżeli produkt korozji zawiera PbO_2 tylko w ilościach śladowych, wówczas roztwór barwi się na niebiesko po upływie około 5 minut.

Stwierdzenie obecności PbO_2 , nawet w ilościach śladowych, świadczy, że niszczenie ołowiu nastąpiło na skutek korozji elektrolitycznej. W przypadku niewykrycia PbO_2 prowadzi się dalsze badania.

5.2.2. Odczynnik

Odczynnik do wykrywania PbO_2 przygotowuje się rozpuszczając 3 g czterometylodwuaminodwufenylometanu w roztworze składającym się z 50 g kwasu octowego lodowatego i 50 g wody destylowanej.

U w a g a

W pracy podawany będzie tylko sposób przyrządzania odczynników specjalnych. Jeżeli w toku analizy używane są odczynniki typowe, powszechnie stosowane w analizach, nie podaje się sposobu ich przyrządzania.

5.2.3. Wykrywanie Cl^-

Do jednej próbowki wsypuje się niewielką ilość zeskrobanego produktu korozji, a do drugiej taką samą ilość gruntu ze środowiska otaczającego kabel.

Do obu próbowek wlewa się jednakowe ilości (po kilka ml) 15% kwasu azotowego, następnie lekko podgrzewa i przesącza. Do przesącza dodaje się jednakowe ilości (około 2 ml) 2% roztworu azotanu srebra. Jeżeli w roztworze produktów korozji powstaje większy osad lub silniejsze zmętnienie, niż w roztworze gruntu, można przypuszczać, że ma miejsce korozja elektrolityczna.

Jeżeli oba roztwory pozostaną przezroczyste lub wykazą jednakowe zmętnienie, należy przypuszczać, że przyczyną korozji jest agresywność gruntu, bez udziału zewnętrznego źródła prądu.

5.2.4. Określanie odczynu gruntu (pH)

Do cylindra z korkiem szlifowanym wsypuje się glebę, a następnie wlewa wodę destylowaną w stosunku 1 cz. wag. gruntu 2,5 cz. wag. wody. Cylinder zamyka się szklanym korkiem, zawartość jego miesza się w ciągu kilku minut, a następnie odsącza grunt.

W przesączu oznacza się wartość pH jedną z powszechnie stosowanych metod (np. używając papierków wskaźnikowych lub uniwersalnego wskaźnika).

Jeżeli pH wyciągu wodnego gruntu jest mniejsze od 6 lub większe od 8,5, można przypuszczać, że korozja nastąpiła wskutek kwasowości względnie alkaliczności gleby.

5.3. Laboratoryjne metody badań

5.3.1. Technika badania środowiska otaczającego kabel

Badanie skorodowanej powłoki kabla poprzedzają:

- a) polowe pomiary elektryczne oporności gleby i rozkładu potencjałów w środowisku otaczającym kabel,
- b) analiza chemiczna próbek gruntów i wód gruntowych.

5.3.2. Technika badania powłoki kabla

Przed dostarczeniem wycinków skorodowanego kabla do laboratorium przeprowadza się oględziny kabla na miejscu uszkodzenia i notuje wszystkie charakterystyczne objawy. Wycinki skorodowanego kabla przesyła się do laboratorium w stanie możliwie nienaruszonym. Długość i ilość wycinków ustala się na miejscu awarii. Dostarczone próbki fotografuje się. Fotografie takie stanowią bardzo cenny materiał dokumentacyjny dla każdego laboratorium.

Badanie powłoki kabla przeprowadza się na dwóch próbkach.

Próbkę wyciętą ze skorodowanej powłoki kabla odłuszcza się przez przemycie rozpuszczalnikiem organicznym takim, jak benzen lub trójchloroetylen. Przemytą próbkę poddaje się badaniom mikroskopowym i opisuje obraz skorodowanej powierzchni (kształt wżerów, ich rozmieszczenie, jaka część ogólnej powierzchni została uszkodzona i inne charakterystyczne cechy).

Po opisanie skorodowanej powierzchni pobiera się do dalszych badań (5.3.3.) próbkę produktów korozji zeskrobując je nożykiem ze skorodowa-

nej powierzchni, a szczególnie z jam i wżerów. Zeskrobane produkty korozji myje się ciepłym benzenem, suszy i rozciera w moździerzu agatowym.

Na drugiej próbce powłoki ołowianej bada się charakter metalu w jamach i wżerach. Przed tym badaniem opisuje się wygląd produktu korozji. Produkt biały i puchaty wskazuje na ewentualną obecność zasadowego węglanu ołowiu; produkt pod postacią igiełek — na obecność chlorku ołowiu, a półprzezroczyste kryształki — na obecność soli złożonej, składającej się z chlorku i węglanu ołowiu. Notuje się również, czy są obecne produkty korozji koloru czerwonego lub brązowego, świadczące o obecności tlenku względnie dwutlenku ołowiu.

Dla umożliwienia zbadania metalu w jamach i wżerach usuwa się produkty korozji, rozpuszczając je w octanie amonu (octan amonu rozpuszcza produkty korozji, a na ołów działa tylko w nieznacznym stopniu). Na powierzchnię próbki nanosi się kilka kropel octanu. Nadmiar odczynnika zmywa się wodą i alkoholem lub acetonem (w celu szybszego wysuszenia metalu), po czym opisuje się wygląd powierzchni ołowiu, z zaznaczeniem wszystkich charakterystycznych szczegółów.

Odczynnik — octan amonu — przygotowuje się w następujący sposób: 95 ml stężonego amoniaku wlewa się do 100 ml destylowanej wody, a następnie mieszając, dodaje się porcjami 100 ml lodowatego kwasu octowego (odczynnik powinien wykazać reakcję kwaśną, tzn. powinien zaróżowić niebieski papier lakmusowy).

5.3.3. Technika badania produktów korozji

Produkt korozji pobrany z powłoki kabla (5.3.2.) przeważnie jest zanieczyszczony ołowiem, piaskiem, gliną itp. Analizę przeprowadza się w następujący sposób:

5.3.3.1. Oznaczanie zanieczyszczeń. Odważa się 0,15 g produktu korozji (jeżeli jest to możliwe, należy wziąć większą naważkę) i rozpuszcza w 10 ml octanu amonu, gotując w ciągu 5 minut. Dodaje się 10 ml gorącej destylowanej wody, sączy przez zważony uprzednio tygiel Goocha i przemywa osad destylowaną wodą.

Tygiel wraz z osadem suszy się w temp. 105° i waży. Różnica ciężarów tygla z osadem i tygla pustego daje ciężar zanieczyszczeń.

Odejmuje się nierozpuszczalną pozostałość od ciężaru naważki otrzymuje się naważkę produktów korozji bez zanieczyszczeń

$$a = a_1 - b$$

gdzie:

- a — naważka produktów korozji bez zanieczyszczeń,
- a_1 — naważka produktów korozji z zanieczyszczeniami,
- b — ciężar zanieczyszczeń.

Procentowa zawartość zanieczyszczeń w produktach korozji wynosi $\frac{b}{a_1} \cdot 100\%$ i uwzględnia się ją przy oznaczeniach PbO_2 i CO_2 .

Przesącz dopełnia się w kolbie miarowej wodą destylowaną do 100 ml. Służy on do oznaczenia chlorków, siarczanów, azotanów i ołowiu.

5.3.3.2. Oznaczenie chlorków. Jeżeli badania polowe wykazały jakościowo obecność chlorków, wówczas przeprowadza się ich ilościowe oznaczenie.

Do kolby Erlenmayera odmierza się pipetą 20 ml przesączu, dodaje 5 ml około 6n HNO_3 , 5 ml—0,1 n $AgNO_3$, 3 ml eteru etylowego, 1 ml ałunu i miareczkuje 0,1 n rodankiem amonu do wystąpienia brunatnawoczerwonego zabarwienia, nie znikającego w ciągu 5 minut. Procentową zawartość jonu Cl' oblicza się ze wzoru

$$\frac{(m - n) \cdot 0,003545 \cdot 100}{a}$$

gdzie:

m — ilość ml 0,1 n $AgNO_3$,

n — ilość ml 0,1 n NH_4CNS zużyta na miareczkowanie,

a — naważka (bez zanieczyszczeń),

0,003545 — ilość g Cl' odpowiadająca 1 ml 0,1 n $AgNO_3$.

Mnożnik przeliczeniowy Cl' na $PbCl_2$ wynosi 3,920.

Odczynnik (ałun) 40% wodny roztwór siarczanu żelazowo-amonowego, zakwaszony HNO_3 .

5.3.3.3. Oznaczenie siarczanów. Odmierza się pipetą 20 ml przesączu, zakwasza kwasem solnym i ogrzewa do wrzenia. Kroplami (pipetą) dodaje się kilka ml 10% $BaCl_2$. Po kilku godzinach przesącza się osad i przemywa gorącą wodą do zaniku reakcji na Cl' . Osad suszy się i praży w temp. $\sim 900^\circ C$ do stałej wagi.

Procentową zawartość jonów SO_4'' oblicza się ze wzoru

$$\frac{b \cdot 0,412 \cdot 100}{a}$$

gdzie:

b — ciężar osadu,

a — naważka (bez zanieczyszczeń),

0,412 — mnożnik przeliczeniowy $BaSO_4$ na SO_4'' .

Mnożnik przeliczeniowy SO_4'' na $PbSO_4$ wynosi 3,156.

5.3.3.4. Oznaczenie azotanów. Do parowniczkii odmierza się pipetą 20 ml przesączu i na łaźni wodnej odparowuje do sucha. Do suchej pozostałości dodaje się 1 ml kwasu fenyldwusulfonowego i miesza dokładnie szklaną bagietką.

Po 10 minutach wlewa się 10 ml wody destylowanej i neutralizuje 10% amoniakiem.

W przypadku obecności azotanów występuje w chwili neutralizacji żółte zabarwienie. Dodaje się jeszcze kroplę amoniaku do reakcji słabo alkalicznej wobec papierka lakmusowego. Barwny roztwór przenosi się do kolby miarowej na 50 ml, uzupełnia wodą destylowaną do kreski, po czym mierzy intensywność zabarwienia porównując z przygotowanymi w ten sam sposób wzorcami, zawierającymi znane ilości jonów NO_3^- . Przy mierzeniu intensywności zabarwienia wygodnie jest posługiwać się fotokolorymetrem [1].

Mnożnik przeliczeniowy NO_3^- na $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ wynosi 2,67.

Odczynniki. Kwas fenyldwusulfonowy: 23 ml ch.cz. fenolu rozpuszcza się w 150 ml stężonego H_2SO_4 i ogrzewa w kolbie z chłodnicą zwrotną w ciągu 6 godzin na łaźni wodnej. Odczynnik może być przechowywany kilka miesięcy w ciemnej butelce z doszlifowanym korkiem.

Wzorcowy roztwór azotanu potasowego: 0,1631 g ch.cz. suchego KNO_3 rozpuszcza się w 1 litrze destylowanej wody; 10 ml tego roztworu rozcieńcza się wodą do 100 ml w kolbie miarowej. Ten ostatni jest roztworem podstawowym i zawiera w 1 ml 0,01 mg NO_3^- .

5.3.3.5. Oznaczenie ołowiu. Do zlewki odpipetowuje się 20 ml przesączu, dodaje 100 ml wody destylowanej, ogrzewa do wrzenia, dodaje 15 ml 10% K_2CrO_4 i gotuje przez 15 minut. Po upływie kilku godzin odsącza się osad przez zważony szklany sączek G-4; osad przemywa się 2% CH_3COOH , następnie wodą, alkoholem i eterem. Osad suszy się w suszarce w temp. 170—175°C do stałego ciężaru. Procentową zawartość ołowiu oblicza się wg wzoru

$$\frac{0,6411 \cdot b \cdot 100}{a}$$

gdzie:

a — naważka (bez zanieczyszczeń),

b — ciężar osadu,

0,6411 — mnożnik przeliczeniowy PbCrO_4 na Pb.

5.3.3.6. Oznaczenie dwutlenku ołowiu. Jeżeli badania polowe wykazały obecność PbO_2 , przeprowadza się ilościowe oznaczenie.

Odważa się około 0,15 g produktów korozji do kolby Erlenmayera, dodaje się 25 ml 0,1 *n* C₂O₄H₂ (kwasu szczawiowego), 5 ml HNO₃ (1 : 1), 25 ml wody destylowanej i gotuje do momentu rozpuszczenia próbki. Następnie dodaje się 10 ml H₂SO₄ (1 : 3) i mianuje na gorąco 0,1 *n* KMnO₄ do trwałego różowego zabarwienia nie znikającego w ciągu 2 minut. Jednocześnie wykonuje się w takich samych warunkach ślepą próbę.

Procentową zawartość PbO₂ oblicza się wg wzoru

$$\frac{(V - V_1)n \cdot 0,1196 \cdot 100}{a}$$

gdzie:

- V* — ilość ml KMnO₄ zużyta na mianowanie ślepej próby,
- V*₁ — ilość ml KMnO₄ zużyta na mianowanie badanej próbki,
- n* — normalność KMnO₄,
- a* — naważka bez zanieczyszczeń (należy uwzględnić % zanieczyszczeń — wg 5.3.3. oznaczenie zanieczyszczeń),
- 0,1196 — ilość PbO₂ odpowiadająca 1 ml 1 *n* KMnO₄.

5.3.3.7. Oznaczenie węglanów. Ze względu na bardzo małą naważkę do oznaczeń węglanów w produktach korozji nie nadają się typowe aparaty stosowane do podobnych badań.

Pierwsze oznaczenia przeprowadzono w przyrządzie przedstawionym na rys. 1. w następujący sposób.

Do naczyń II, III wlewa się znaną ilość 0,1 *n* Ba(OH)₂, przy czym naczynie II wypełnia się całkowicie pod korek, a naczynie III do 2/3 objętości. Do naczynia I odważa się około 0,1 g próbki, a biuretę napełnia się HClO₄ około 4n. Po zestawieniu przyrządu, wkrapla się HClO₄ do naczynia I po kropli, tak by CO₂ nie wywiązywało się zbyt gwałtownie. Po zakończeniu reakcji wywiązywania się CO₂ naczynie I wypełnia się całkowicie kwasem i lekko podgrzewa. Następnie zawartość naczyń II i III przelewa się do kolby Erlenmayera, spłukując wodą i odmiareczkuje się nadmiar Ba(OH)₂ za pomocą 0,1 *n* HCl wobec fenoloftaleiny.

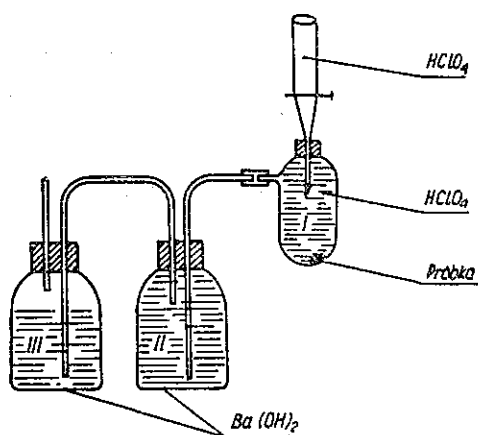
Procentową zawartość CO₂ oblicza się ze wzoru

$$\frac{(m - n) \cdot 0,0022 \cdot 100}{a}$$

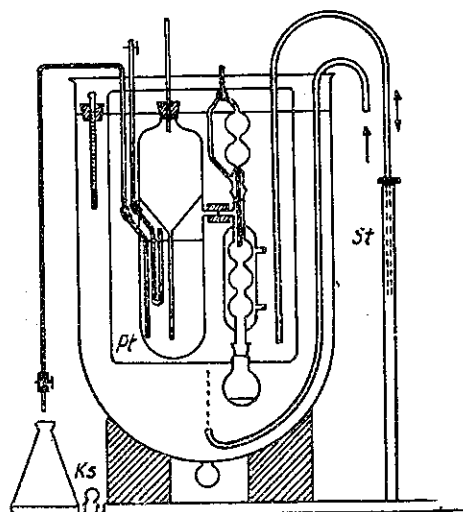
gdzie:

- m* — ilość ml 0,1 *n* Ba(OH)₂ zużyta do napełnienia naczyń II i III,
 - n* — ilość ml 0,1 HCl zużyta na miareczkowanie,
 - a* — naważka (bez zanieczyszczeń; należy uwzględnić % zanieczyszczeń produktów korozji),
 - 0,0022 — ilość gramów CO₂ odpowiadająca 1 ml 0,1 *n* Ba(OH)₂.
- Mnożnik przeliczeniowy CO₂ na CO₃'' wynosi 1,364
 Mnożnik przeliczeniowy CO₂ na PbCO₃ wynosi 6,073.

Obecnie przystąpiono do oznaczeń CO_2 aparatem gazomierniczym pozwalającym na dokładne oznaczenie wydzielanego w reakcji gazu, przy użyciu nawet bardzo małych naważek. Zasada oznaczenia polega na zważeniu cieczy wypartej przez wytworzony w reakcji gaz. Dokładny opis aparatu i zasada oznaczenia podane są w czasopiśmie *Przemysł Chemiczny* Nr 2 z 1951 r. [3]. Aparat przedstawiono na rys. 2.



Rys. 1. Aparat używany do pierwszych oznaczeń węglanów



Rys. 2. Aparat gazomierniczy, używany obecnie do oznaczeń węglanów

6. WYNIKI BADAŃ PRODUKTÓW KOROZJI

6.1. Wyniki badań polowych

Według metod opisanych w rozdz. 5.2. wykonano szereg analiz produktów korozji ze skorodowanych powłok kablowych.

Wyniki badań zestawiono w tabl. 3.

6.2. Wyniki badań laboratoryjnych

Na rysunkach 3÷12 przedstawiono w wielkości naturalnej próbki skorodowanych powłok kablowych, na których są uwidocznione charakterystyczne zniszczenia korozyjne (kształt i rozkład wżerów).

Fotografowanie próbek jest dużą pomocą przy ustalaniu przyczyn wywołujących uszkodzenie kabla. Z fotografii badanych próbek można stwierdzić, że nawet w przypadkach tego samego rodzaju korozji (w danych przypadkach korozji elektrolitycznej) obrazy zniszczonych po-

Tablica 3

Wyniki badań produktów korozji ołowianych powłok kablowych (metody polowe)

Nr próbki	Wygląd zewnętrzny skorodowanej powłoki	Skład produktów korozji			Przypuszczalny rodzaj korozji
		PbO ₂	CO ₃ ''	Cl'	
1	2	3	4	5	6
1	Wżery na całej powierzchni próbki; głębokie wżery i przebicia ułożone po jednej stronie wzdłuż powłoki. Miejscami cienka warstwa produktów korozji ceglastego koloru	Ślady	Obecne	Obecne	Korozja elektrolityczna; możliwe również niszczenie działające zaprawy wapiennej
2	Zniszczenia korozyjne ułożone po jednej stronie wzdłuż powłoki. Wżery głębokie w kształcie lejków i przebicia na wylot. Produkty korozji barwy białej i szaro-białej	Ślady	Obecne	Obecne	Korozja elektrolityczna
3	Zniszczenia korozyjne po jednej stronie powłoki kabla na długości kilku cm. Zniszczenia lokalne i przebicia. Produkty korozji jasnoszare	Nie wykryto	Ślady	Obecne	Korozja elektrolityczna
4	Zniszczenia korozyjne na całej powierzchni próbki. Wżery głębokie i przebicia po jednej stronie wzdłuż powłoki. Nalot żółtawo-biały	Ślady	Obecne	Obecne	Korozja elektrolityczna
5	Zniszczenia korozyjne na całej powierzchni próbki. Wżery głębokie i długie. Produkty korozji szaro-białe	Ślady	Obecne	Obecne	Korozja elektrolityczna
6	Zniszczenia korozyjne nierównomierne. W jednym miejscu przebicie szerokie o brzegach poszarpanych. Produkty korozji szaro-białe	Nie wykryto	Ślady	Obecne	Korozja elektrolityczna
7	Zniszczenia korozyjne równomierne na całej powierzchni próbki. Wżery szerokie o poszarpanych brzegach na wylot. Produkty korozji żółto-białe, miejscami nalot ceglasty	Ślady	Obecne	Obecne	Korozja elektrolityczna. Możliwe również korozyjne działanie alkalicznego środowiska

Tablica 3 (cd.)

1	2	3	4	5	6
8	Zniszczenia korozyjne równomierne. Wżery na wylot. Produkty korozji biało-szare o odcieniu żółtym	Nie wykryto	Obecne	Obecne	Korozja elektrolityczna
9	Zniszczenia korozyjne z jednej strony wzdłuż powłoki. Przebicie na wylot, szerokie o ściankach lejkowatych. Produkty korozji szare	Ślady	Obecne	Obecne	Korozja elektrolityczna
10	Zniszczenia korozyjne z jednej strony powłoki kabla, szerokie, talerzykowate i stożkowe. Cała próbka pokryta brunatno-czerwoną powłoką. Produkty korozji szare i szaro-białe	Nie wykryto	Nie wykryto	Obecne	Korozja elektrolityczna. Możliwe również korozyjne działanie alkalicznego środowiska
11	Zniszczenia korozyjne z jednej strony powłoki. Wżery płaskie. Próbka pokryta brunatno-czerwoną powłoką. Produkty korozji szare w niewielkiej ilości	Nie wykryto	Nie wykryto	Ślady	Nie można ustalić. Konieczne dalsze badania
12	Zniszczenie korozyjne wzdłuż powłoki na wylot wygląda jak rozprucie. Prócz tego wżery płaskie. Produkty korozji szaro-białe	Ślady	Obecne	Ślady	Nie można ustalić. Konieczne dalsze badania.
13	Zniszczenie korozyjne równomierne. Wżery małe lejkowate, miejscami na wylot. Produkty korozji szare	Nie wykryto	Nie wykryto	Obecne	Korozja elektrolityczna
14	Zniszczenia korozyjne z jednej strony próbki na wylot. Produkty korozji białe	Nie wykryto	Nie wykryto	Obecne	Korozja elektrolityczna
15	Zniszczenia korozyjne po jednej stronie próbki. Wżery na wylot. Produkty korozji białe	Ślady	Obecne	Obecne	Korozja elektrolityczna
16	Zniszczenia korozyjne na całej powierzchni. Wżery duże, stożkowe, przebicie na wylot. Produkty korozji szare	Nie wykryto	Obecne	Obecne	Korozja elektrolityczna

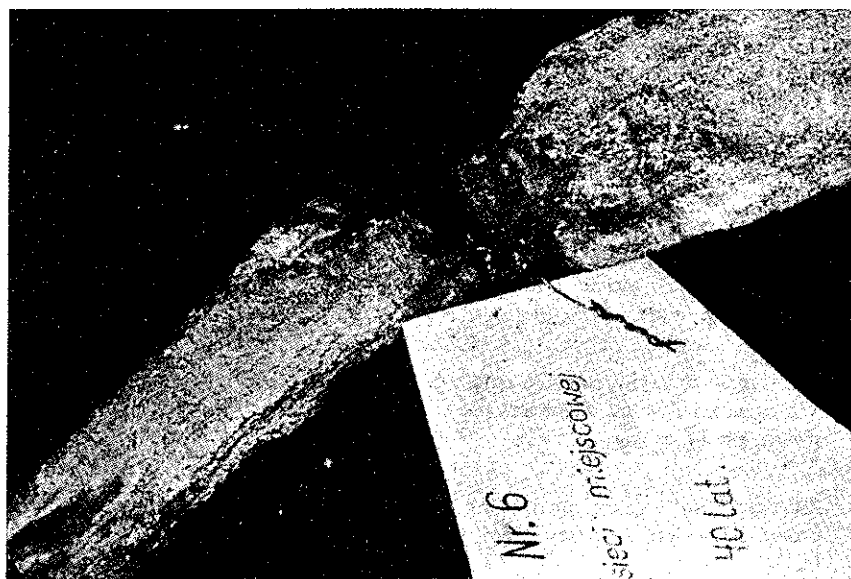
wierzchni nie zawsze są jednakowe. Zebranie większego materiału dokumentacyjnego w postaci fotografii ułatwia, przez porównanie obrazów skorodowanych powierzchni, pierwsze wstępne rozeznanie rodzaju zaistniałej korozji.

Analizy produktów korozji ze zniszczonych powłok kablowych, przesłanych do Instytutu Łączności z terenu, wykonano, według metod opisanych w rozdz. 5.3.

Wyniki badań zestawiono w tabl. 4, a interpretacja otrzymanych wyników przedstawia się następująco:

Próbka Nr 1

W produktach korozji stwierdzono znaczne ilości PbO_2 oraz PbCl_2 . Suma produktów korozji wynosi tylko około 55%, co pozwala przypuszczać, że chlorek ołowiu występuje w postaci soli złożonej o większym ciężarze cząsteczkowym.



Rys. 3. Powłoka ołowiana kabla TKM 25×2×0,6 ułożonego w kanalizacji (tabl. 4)

Zarówno skład chemiczny produktów korozji jak i ich barwa wskazują, że kabel zniszczony został przez korozję elektrolityczną wywołaną prądami błędzącymi o dużej gęstości.

Próbka Nr 2

Suma produktów korozji około 53% wskazuje, że chlorek ołowiu występuje w postaci soli złożonej. Wykrycie azotanów nasuwa przypuszcze-

Tablica 4

**Wyniki badań produktów korozji ołowianych powłok kablowych
(metody laboratoryjne)**

Lp.	Wygląd zewnętrzny	Skład produktów korozji w %									
		w przeliczeniu na jony					w przeliczeniu na sole ołowiu				
		Pb''	NO ₃ '	Cl'	SO ₄ ''	CO ₃ ''	Pb(NO ₃) ₂	PbCl ₂	PbSO ₄	PbCO ₃	PbO ₂
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	Zniszczenia korozyjne na całej powierzchni próbki. Wżery płytkie. Produkty korozji czerwone		Nie wykryto	4,25	Nie wykryto	Nie wykryto	Nie wykryto	16,7	Nie wykryto	Nie wykryto	38,05
2	Zniszczenia korozyjne w postaci głębokich wżerów rozmieszczonych wzdłuż powłoki kabla. Produkty korozji białe i szare		0,91	5,67	8,90		2,40	22,2	28,1		
3	Zniszczenia korozyjne wzdłuż powłoki. Wżery liczne, głębokie, często przebicia na wylot. Produkty korozji białe		0,33	17,96	Nie stwierdzono	Nie stwierdzono	0,88	70,4	Nie stwierdzono	Nie stwierdzono	Nie stwierdzono
4	Zniszczenia korozyjne wzdłuż powłoki, szerokości około 7 cm i długości około 15 cm. Wżery przeważnie na wylot. Obecne również wżery płytkie. Produkty korozji białe, miejscami czerwone. W niektórych miejscach szary nalot		Nie wykryto	2,96	Nie wykryto	Obecne	Nie wykryto	11,60	Nie wykryto	Obecne	7,9

Tablica 4 (cd.)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
5	Powłoka kabla w jednym miejscu przedziurawiona na wylot. Poza tym kilka płaskich wżerów. Produkty korozji szaro-białe		Nie wykryto	8,86	Nie wykryto	W miejscach przy wżerach ślady, w miejscach dalej od wżerów obecne	Nie wykryto	34,7	Nie wykryto	Ślady (przy wżerach) obecne (dalej od wżerów)	Nie wykryto
6	Na powłoce kabla pęknięcia na wylot długości około 10 cm. Prócz tego, na powierzchni wżery płaskie, przy samym pęknięciu bardziej strome. Gruba warstwa produktów korozji barwy ceglastej, miejscami szary nalot	90,8	Nie stwierdzono	Nie stwierdzono	Nie stwierdzono	0,53	Nie stwierdzono	Nie stwierdzono	Nie stwierdzono	2,37	Ślady
7	Zniszczone bardzo opancerzenie kabla, sama powłoka ołowiana jeszcze nie uszkodzona. Produkty korozji żelaza koloru białego i żółtego					21,2% CO ₂					
8	Zniszczenia korozyjne na całej powierzchni próbki. Wżery małe, płaskie — w kilku miejscach przebicia na wylot	78,55	5,12	2,01	13,13	Nie wykryto	13,67	7,9	41,4	Nie wykryto	Nie wykryto

Tablica 4 (cd.)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
9	Zniszczenia korozyjne wzdłuż powłoki po jednej stronie, tylko w jednym miejscu naokoło powłoki. Wżery głębokie i przebicia na wylot. Produkty korozji szare, miejscami białe	79,09	—	9,94	1,93	Nie wykryto	—	39,0	6,09	Nie wykryto	15,73
10	Zniszczenia korozyjne wzdłuż powłoki po jednej stronie. Liczne wżery, przebicia na wylot. Produkty korozji białe i szare	66,23	Nie wykryto	4,82	1,12	Obecne	Nie wykryto	19,0	3,5	Obecne	Nie wykryto
11	Wżery korozyjne na całej powierzchni próbki, przeważnie płaskie. Część wżerów głębokich o ostrych krawędziach. Produkty korozji szare i szaro-białe	79,20	0,33	Ślady	5,73	Obecne	0,93	Ślady	18,07	Obecne	1,05
12	Zniszczenia korozyjne wzdłuż powłoki po jednej stronie. Wżery głębokie i przebicia na wylot. Produkty korozji szare, w kilku miejscach białe i czerwone	78,53	Nie wykryto	16,22	6,35	Nie wykryto	Nie wykryto	63,6	20,0	Nie wykryto	15,24

Tablica 4 (cd.)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
13	Zniszczenia korozyjne z jednej strony powłoki. Liczne płytkie wżery, poza tym kilka przebić na wylot. Produkty korozji szare i białe	89,08	0,40	3,08	10,22	Obecne	1,07	12,1	32,2	Obecne	Nie wykryto
14	Zniszczenia korozyjne wzdłuż powłoki. Wżery płaskie, kilka przebić na wylot. Produkty korozji szare	67,32	Nie wykryto	17,90	Obecne	Ślady		70,2	Obecne	Ślady	Niestwierdzono
15	Zniszczenia korozyjne wzdłuż powłoki po obu stronach. Wżery płytkie. Po zewnętrznej stronie produkty korozji białe, po wewnętrznej białe i czerwone	79,45	Nie wykryto	18,18	Obecne	Ślady	Nie wykryto	71,3	Obecne	Ślady	1,79
16	Zniszczenia korozyjne wzdłuż powłoki po jednej stronie. Wżery głębokie i przebicia na wylot, w jednym miejscu naokoło powłoki. Produkty korozji białe i szare	70,45	1,39	18,70	3,63	Ślady	3,74	73,3	11,4		Nie wykryto
17	Zniszczenia korozyjne wzdłuż powłoki po obu stronach. Liczne płytkie wżery. Produkty korozji od strony zewnętrznej białe, od wewnętrznej przebiegają czerwone	77,04	6,07	3,11	2,17	Obecne	16,20	12,2	6,8	Obecne	2,16

nie, że występują one pod postacią trudno rozpuszczalnej zasadowej soli (jest prawdopodobne, że azotany ołowiu występują w tej postaci w produktach naturalnej korozji).

Skład chemiczny produktów korozji oraz wygląd zewnętrzny skorodowanej próbki (głębokie wżery wzdłuż powłoki) świadczą o tym, że kabel uszkodzony został przez korozję elektrolityczną, o niezbyt dużej gęstości prądu korozyjnego (nieobecność PbO_2). Obecność w produktach korozji jonu NO_3^- dowodzi, że i środowisko otaczające kabel wywierało niszczące działanie.

Próbka Nr 3

Suma produktów korozji około 71% świadczy o występowaniu chloru pod postacią soli złożonych. Azotany prawdopodobnie występują pod postacią soli zasadowej. Kabel skorodowany został wskutek korozji elektrolitycznej, przy czym gęstość prądu korozyjnego nie była zbyt duża. Środowisko otaczające kabel zawierało substancje agresywne.

Próbka Nr 4

Skład chemiczny produktów korozji, rozmieszczenie wżerów, kolor nalotu świadczą o korozji elektrolitycznej zachodzącej przy dużej gęstości prądu korozyjnego.



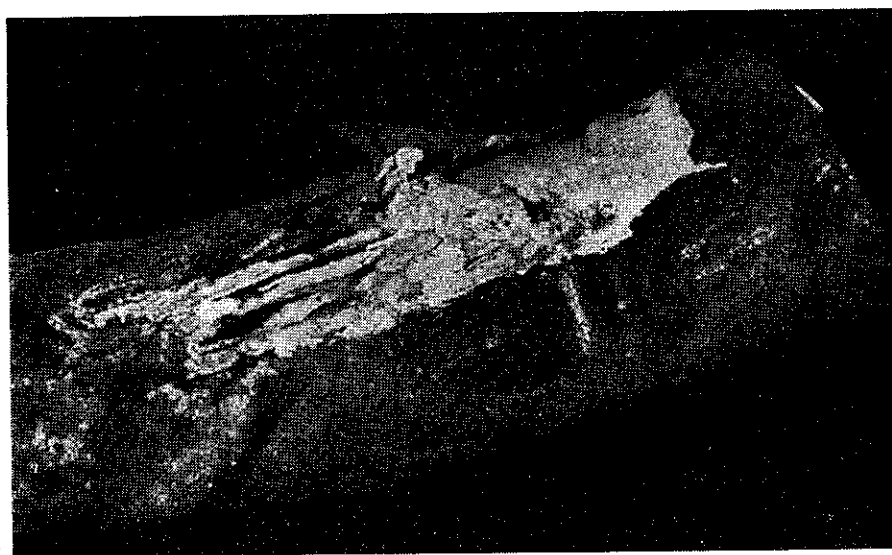
Rys. 4. Powłoka kabla TKM 600 × 2 ułożonego w kanalizacji (tabl. 4)

Próbka Nr 5

Obecność jonu Cl' w produktach korozji pozwala przypuszczać, że miała miejsce korozja elektrolityczna o niezbyt dużej gęstości prądu. W samych wżerach wykryto tylko śladowe ilości węglanu, a w miejscach położonych dalej od wżerów znaczne ilości. Prawdopodobnie chlorek przekształcał się stopniowo w węglan, a więc warunki korozji uległy zmianie i elektroliza ustała. Świadczyłby również o tym wygląd skorodowanej powierzchni, na którym stwierdzono tylko jedno przebicie miejscowe, reszta powierzchni nie uległa zbyt wielkiemu zniszczeniu.

Próbka Nr 6

W produktach korozji z anionów wykryto tylko niewielkie ilości CO_3'' . Zawartość ołowiu 90,8% jak również nie wykrycie innych anionów poza niewielką ilością CO_3'' świadczy, że produkt korozji składa się głównie



Rys. 5. Kabel TKM $50 \times 4 \times 0,8$ ułożony w kanalizacji (tabl. 4)

z PbO (teoretyczna zawartość ołowiu w czystym PbO wynosi 92,8%). Potwierdza to ceglasta barwa produktu korozji.

Przyczyną uszkodzenia powłoki kabla mogło być środowisko silnie alkaliczne (np. działanie wodorotlenku wapnia) lub korozja elektrolityczna o niewielkiej gęstości prądu.

Próbka Nr 7

Do badania otrzymano próbkę kabla o bardzo skorodowanym uzbrojeniu. Sama ołowiana powłoka kabla pod odzieżą nie wykazywała jeszcze uszkodzeń.

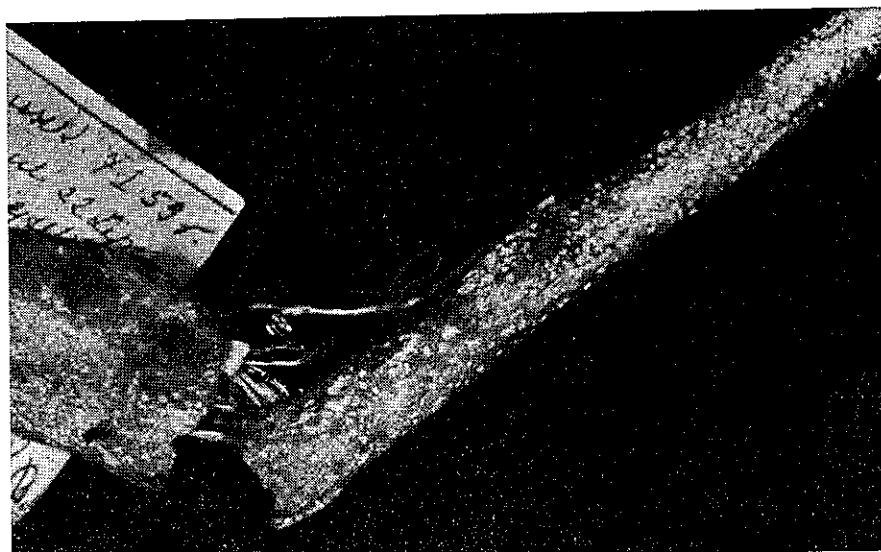
Analiza środowiska otaczającego kabel wykazała, że gleba i woda gruntowa są silnie agresywne w stosunku do żelaza (opancerzenie kabla). Środowisko było bardzo wilgotne zawierało znaczne ilości chlorku, siarczanów, węglanów i gnijących substancji roślinnych.

Produkt korozji opancerzenia kabla zawierał duże ilości węgla. Zniszczenie opancerzenia i odzieży kabla w konsekwencji spowoduje uszkodzenie powłoki ołowianej pozbawionej ochrony.

Przypadek ten jest typowym przykładem agresji gruntowej.

Próbka Nr 8

W produktach korozji wykryto azotan, chlorek i siarczan ołowiu. Ogólna ilość ołowiu oznaczona w produktach korozji wynosi 78,5%,



Rys. 6. Kabel TKM $20 \times 2 \times 0,5$ ułożony w kanalizacji (tabl. 4)

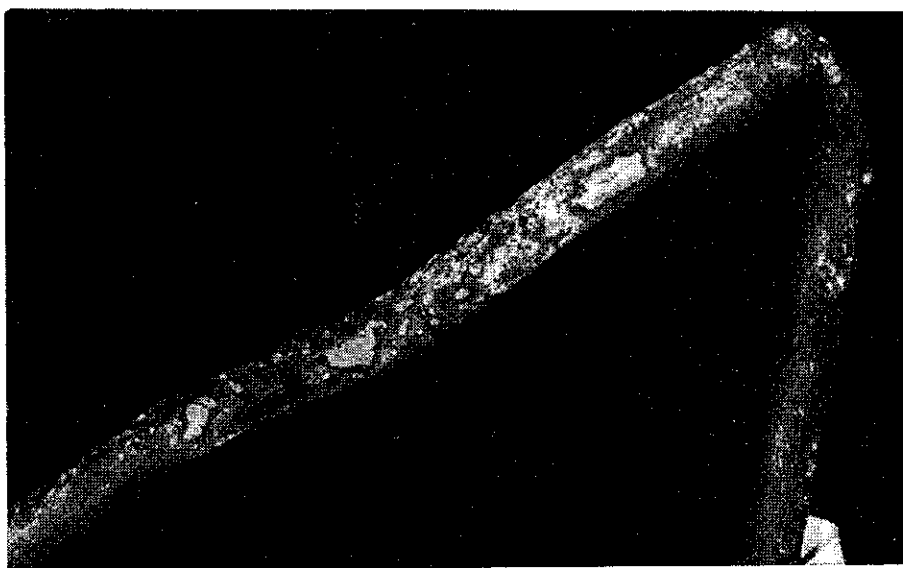
a ilość ołowiu przypadająca na wykryte sole w przybliżeniu 43%, zatem około 35% ołowiu występuje prawdopodobnie pod postacią związków tlenowych i wodorotlenowych. Chlorki mogą występować w postaci soli złożonych, a azotany jako sole zasadowe, a ponieważ produkty korozji

miejscami mają czerwoną barwę, możliwe jest, że jest obecny również tlenek ołowiu.

Korozję kabla wywołała elektroliza o niedużej gęstości prądu korozyjnego. Ze względu na przewagę w produktach korozji jonów SO_4^{2-} nad Cl^- można przypuszczać, że czas trwania elektrolizy był dosyć długi.

Próbka Nr 9

Ilość ołowiu przypadająca na wykryte związki wynosi w przybliżeniu 46%, zatem około 33% ołowiu występuje pod postacią związków tleno-



Rys. 7. Kabel TKM 20 × 2 (tabl. 4)

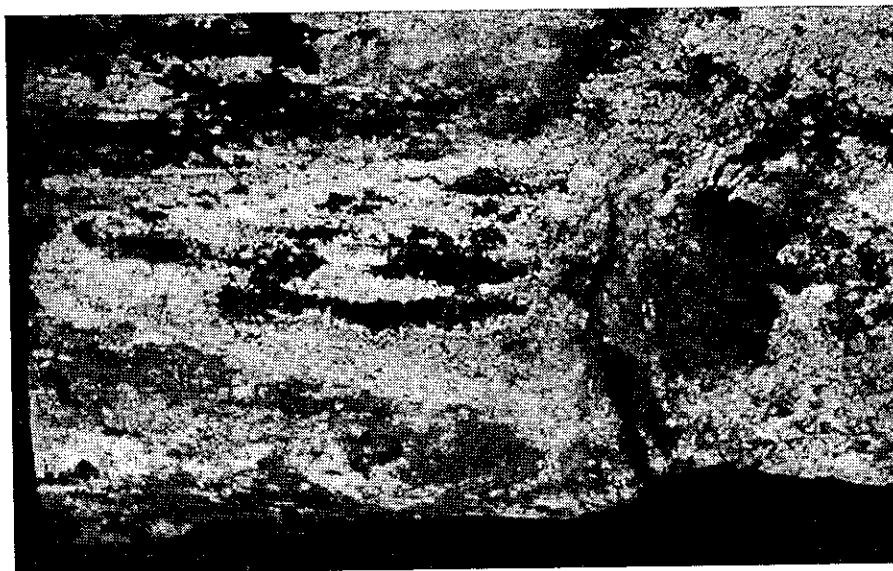
wych i wodorotlenowych. Przyczyną uszkodzenia jest korozja elektrolityczna o dużej gęstości prądu korozyjnego. Świadczy o tym również wygląd skorodowanej powłoki (zniszczenia korozyjne rozmieszczone liniowo wzdłuż powłoki kabla).

Próbka Nr 10

W produktach korozji występują chlorki, siarczany i węglany, a uszkodzenia rozmieszczone są wzdłuż powłoki kabla. Zniszczenie wywołane zostało korozją elektrolityczną, o gęstości prądu korozyjnego, nie wystarczającej do wytworzenia PbO_2 .

Próbka Nr 11

W produktach korozji oprócz węglanów i siarczanów występują w niewielkich ilościach azotany i PbO_2 . Obecność PbO_2 świadczy o korozji elektrolitycznej.



Rys. 8. Kabel TKM 200×4×0,5 (tabl. 4)

Próbka Nr 12

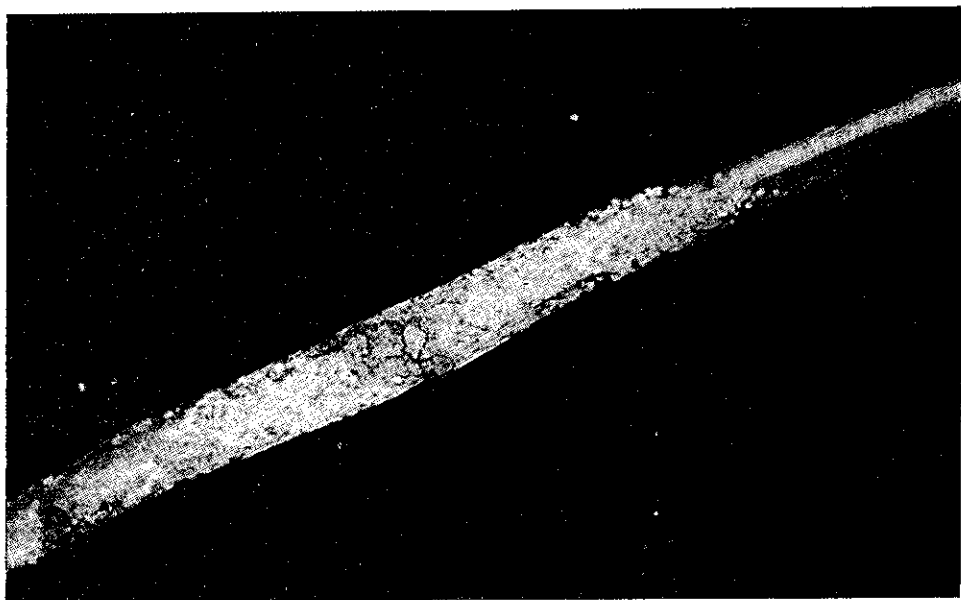
W produktach korozji występuje znaczna ilość PbO_2 , co świadczy, że uszkodzenie kabla wywołała elektroliza o dużej gęstości prądu korozyjnego. Na wykryte produkty korozji przypada około 74% ołowiu (to jest prawie cała ilość ołowiu znajdującego się w produktach korozji). Chlorki prawdopodobnie zawierają dużą ilość chloru, gdyż wskutek trwania warunków elektrolizy nie przekształciły się w sole złożone.

Zniszczenia korozyjne rozmieszczone wzdłuż powłoki kabla potwierdzają korozję elektrolityczną.

Próbka Nr 13

Znaczna zawartość siarczanu ołowiu świadczy o korozji elektrolitycznej, przy tym można przypuszczać, że czas trwania elektrolizy był dosyć długi (przewaga zawartości jonów SO_4^{2-} nad zawartością jonów Cl^- i obecność węglanów).

Rozmieszczenie uszkodzeń powłoki liniowo (wzdłuż powłoki) potwierdza istnienie korozji elektrolitycznej.



Rys. 9. Kabel TKM 10×4×0,5 (tabl. 4)

Próbka Nr 14

Uszkodzenie wywołane korozją elektrolityczną.

Produkty korozji zawierają siarczany i chlorki, a zniszczenia korozyjne rozmieszczone są liniowo wzdłuż powłoki.

Gęstość prądu korozyjnego nie wystarczająca do wytworzenia PbO_2 .

Próbka Nr 15

Obecność w produktach korozji chlorków, siarczanów, a przede wszystkim PbO_2 świadczy o korozji elektrolitycznej. Potwierdza to wygląd skorodowanej powłoki. Gęstość prądu korozyjnego duża.

Próbka Nr 16

W produktach korozji przewaga chlorku ołowiu. Ze względu na to, że prawie cały ołów występuje w wykrytych produktach korozji należy przypuszczać, że chlorki nie przekształciły się w sole złożone, a więc że trwają warunki elektrolizy. Korozję wywołała elektroliza o niezbyt dużej gęstości prądu, obecność azotanów świadczy, że i środowisko zawierało substancje agresywne.

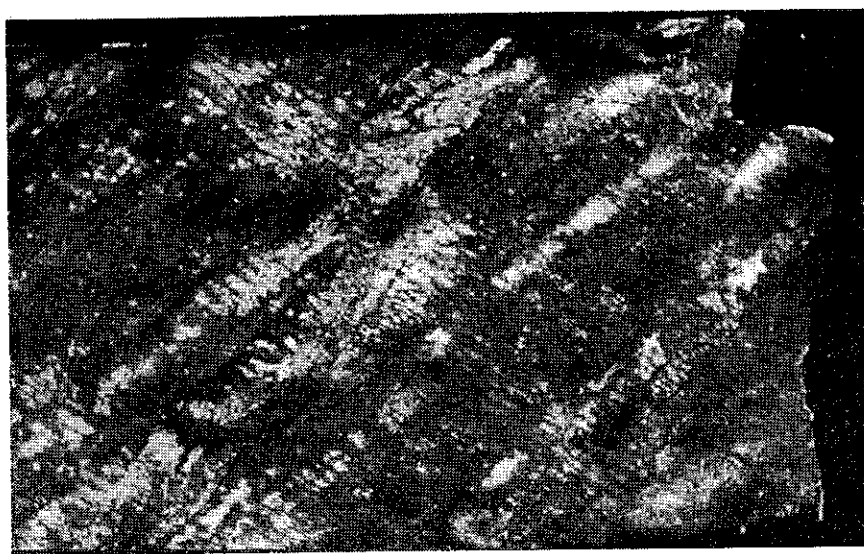
Wygląd skorodowanej powierzchni potwierdza korozję elektrolityczną.



Rys. 10. Kabel TKM $10 \times 4 \times 0,6$ (tabl. 4)

Próbka Nr 17

Uszkodzenie wywołane korozją elektrolityczną o dużej gęstości prądu korozyjnego (PbO_2). Wygląd skorodowanej powłoki potwierdza korozję elektrolityczną. Zawartość w produktach korozji azotanów świadczy, że i środowisko działało agresywnie.



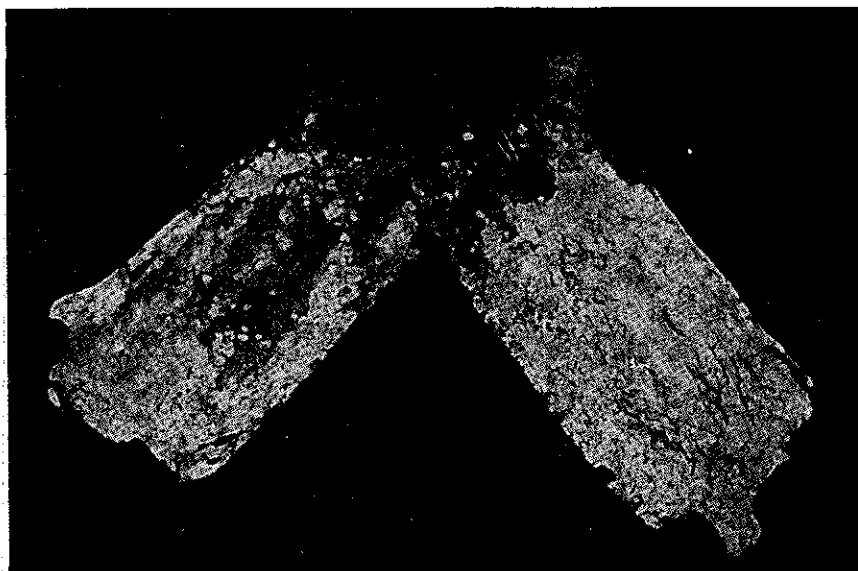
Rys. 11. Kabel miejski $10 \times 4 \times 0,4$ (tabl. 4)

Analiza produktów korozji opisanych próbek wskazuje prawie we wszystkich przypadkach na korozję elektrolityczną. Należy jednak pamiętać o tym, że analiza produktów korozji jest tylko jednym z koniecznych parametrów dla oceny przyczyn korozyjnego uszkodzenia.

W praktyce analizę produktów korozji przeprowadza się zawsze równolegle z badaniami środowiska otaczającego kabel i dopiero zestawienie wszystkich parametrów pozwala na pełną interpretację procesów zachodzących na powłoce kabla.

7. WNIOSKI

Jak wykazała praktyka, badania polowe produktów korozji powłok kabli ołowianych są niewystarczające dla dokładnej oceny przyczyn korozji. Dają one jedynie wskazówki o przyczynach korozji. Dokładną ocenę produktów korozji można dać dopiero po przeprowadzeniu badań laboratoryjnych analizując skład chemiczny oraz budowę związków znajdujących się w miejscach skorodowanych powłok.



Rys. 12. Powłoka ołowiana kabla dalekosiężnego

Badania struktury związków stanowiących produkty korozji ołowiu przeprowadza się na drodze analizy rentgenowskiej; nie wchodziły one w zakres niniejszej pracy.

Analizy produktów korozji przeprowadzano na próbkach skorodowanych kabli miejskich układanych w kanalizacji, w których stwierdzono zniszczenia na skutek korozji elektrolitycznej (prócz próbki nr 7). W kilku przypadkach stwierdzono równoczesny wpływ czynników chemicznych środowiska. Świadczy to, że główną przyczyną uszkodzeń występujących na kablach miejskich są obce źródła prądu stałego będące równocześnie źródłem prądów błędnych.

Do kanalizacji kablowej często przedostaje się woda zanieczyszczona ściekami miejskimi. Stanowi ona bardzo dobry elektrolit, wzmagający proces korozji.

Ostatnio w Instytucie Łączności przeprowadza się badania uszkodzeń kabli dalekosiężnych. Zaobserwowano, że uszkodzenia tych kabli wywołane są najczęściej korozją elektrochemiczną nieelektrolityczną.

Charakterystyczny obraz korozji tego typu pokazano na rys. 12.

Ogólnie można powiedzieć, że analiza produktów korozji daje orientację o przyczynach uszkodzenia powłoki kabla i powinna być prowadzona równocześnie z innymi badaniami, a mianowicie z badaniami chemicznymi środowiska otaczającego kabel i pomiarami przewodności gleby i rozkładu potencjału między kablem i ziemią. Zestawienie wyników wszystkich tych badań umożliwia właściwą ocenę przyczyn korozji.

WYKAZ LITERATURY

1. Pakoca K., Skiba-Rogalska O.: Opracowanie metod laboratoryjnych i polowych badania gleb i wód pod względem ich agresywności w stosunku do ołowiu. Prace Instytutu Łączności nr 3 (20), 1960 r.
2. Struszyński M.: Analiza ilościowa i techniczna. PWT, Warszawa 1939.
3. Wacławik J.: Przemysł Chemiczny, 1951, t. 2, s. 105—111.
4. Recomandations concernant la protection des câbles souterrains contre la corrosion. Comité Consultatif International Télégraphique et Téléphonique (CCITT New Delhi 1960. L'Union Internationale des Télécommunications 1961.
5. Analiza produktów nieorganicznych. Praca zbiorowa. PWT, Warszawa 1956.
6. Mauch H.: Probleme der Bleikabelkorrosion. Technische Mitteilungen. PTT. Bern 1957, t. 35, nr 6.
7. Vögtli K.: Probleme der Bleikabelkorrosion. Technische Mitteilungen, PTT. Bern 1957, t. 35, nr 3.
8. Künzler H. i Vögtli K.: Probleme der Bleikabelkorrosion. Technische Mitteilungen PTT. Bern 1959, t. 37, nr 3.
9. Ipolyi K.: Zur Klärung der Frage der Phenolkorrosion. Technische Mitteilungen PTT. Bern 1959, t. 37, nr 6.

K. Пакоца

ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОДУКТОВ КОРРОЗИИ СВИНЦОВЫХ
ОВОЛОЧЕК КАБЕЛЕЙ СВЯЗИ

Резюме

Работа касается определения причин коррозии, вызывающей повреждения свинцовой оболочки находящихся в эксплуатации кабелей связи, на основании исследования продуктов коррозии свинца.

В теоретической части описаны условия возникновения разных солей свинца, являющихся продуктами натуральной коррозии свинцовых оболочек. Далее приведены методы исследований продуктов коррозии свинца. В заключительной части работы собран материал, касающийся полевых и лабораторных исследований, а также произведена интерпретация результатов анализов.

K. Pakoca

STUDIES OF PRODUCTS OF CORROSION OF LEAD SHEATHS
ON TELECOMMUNICATION CABLES

Summary

The paper deals with the causes of corrosion, resulting in damages of the lead sheaths on the telecommunication cables in exploitation. These studies are based on research of products of the corrosion of lead.

In the first theoretical part Author treats the conditions of the origin of different salts of lead — products of the natural corrosion of the lead sheaths.

There are given methods of analysis of products of the corrosion of lead.

In the final part of the article there are presented the material concerning field and laboratory research and the interpretation of result of the analysis.

K. Pakoca

LES RECHERCHES AU SUJET DES PRODUITS DE LA CORROSION DES
ENVELOPPES DES CÂBLES DE TÉLÉCOMMUNICATION

Résumé

Le travail précise les causes de la corrosion provoquant les détériorations de l'enveloppe de plomb des câbles de télécommunication en exploitation, les études sont basées sur les résultats des recherches sur les produits de la corrosion du plomb.

Dans la partie théorique sont étudiées les conditions de la formation des différents sels produits de la corrosion naturelle des enveloppes de plomb.

Ensuite sont présentées les méthodes des recherches au sujet des produits de la corrosion du plomb.

Dans la partie finale du travail sont groupées les résultats des recherches de laboratoire et dans le terrain ainsi que l'interprétation des résultats des analyses.

K. Pakoca

UNTERSUCHUNGEN VON KORROSIONSPRODUKTEN DER BLEIMÄNTEL VON FERNMELDEKABELN

Zusammenfassung

Der Aufsatz betrifft die Feststellung von Ursachen der Korrosion der Bleimäntel von Fernmeldekabeln auf Grund der Untersuchungen von Korrosionsprodukten.

Im theoretischen Teil werden Bedingungen von Entstehen verschiedener Bleisätze angegeben, die natürliche Bleikorrosionsprodukte sind. Es werden weiter Untersuchungsmethoden der Bleikorrosionsprodukte angegeben.

Im letzten Teil des Aufsatzes werden Angaben über Betriebs- und Laboruntersuchungen gesammelt und eine Auswertung der Analyseergebnisse durchgeführt.

WYDAWNICTWA NAUKOWO-TECHNICZNE

Warszawa, Mazowiecka 2/4

polecają:

Błocki F., Skarbiński Z.

SYSTEMY WIELOKROTNE W TELEKOMUNIKACJI

str. 432, rys. 316, tabl. 27, zł 68.—

Kassenberg K., Ruciński J.

ELEMENTY ŁĄCZENIOWE, SYGNALIZACYJNE I ZABEZPIECZAJĄCE

Tom 1. Wyd. 2, str. 235, rysunki, tablice zł 21.50

Tom 3, str. 604, rysunki, tablice zł 25.—

Michel K.

URZĄDZENIA TELETRANSMISYJNE TELEFONII NATURALNEJ

str. 415, rys. 527, tabl. 40, zł 39.—

Fijałkowski W.

TELETRANSMISJA TELEGRAFICZNA

str. 332, rys. 262, tabl. 14, zł 49.—

Nowicki W.

ZASADY TELETRANSMISJI PRZEWODOWEJ

Tom 1, str. 414, rysunki, tablice, zł 20.—

Tom 2, str. 478, rysunki, tablice, zł 44.30

Pomirski H., Szpigler Z.

KABLOWE LINIE TELEKOMUNIKACYJNE

str. 440, rysunki, tablice, zł 35.—

Witort A., Trehciński R.

ZASADY ROZGLĄSZANIA PRZEWODOWEGO

str. 300, rys. 251, tabl. 23, zł 40.—

Do nabycia w księgarniach
„Domu Książki”

WYDAWNICTWA NAUKOWO-TECHNICZNE

Warszawa, Mazowiecka 2/4

polecają:

Chomicz W. J.

FERRYTOWE ANTENY ODBIÓRCZE

Tłum. z ros. S. Katz, str. 59, rys. 43, tabl. 3, zł 10.—

Dyjas Z., Szymel W.

RADIOKOMUNIKACJA RUCHOMA NA FALACH METROWYCH

str. 388, rys. 382, tabl. 12, zł 56.—

Ginzton E. L.

MIERNICTWO MIKROFALOWE

Tłum. z ang. A. Kraszewski, L. Sokołowski, S. Stuchły, str. 468, rys. 267, tabl. 26, zł 85.—

Panecki M., Litwin R., Drozdowicz L.

TEORIA I TECHNIKA MIKROFALOWA

str. 506, rys. 487, tabl. 22, zł 89.—

Stewart J. L.

LINIE PRZESYŁOWE

Tłum. z ang. (USA) K. Kowalski, J. Majer, str. 206, rys. 72, tabl. 2, zł 23.—

Hannay N. B. i in.

PÓŁPRZEWODNIKI

Tłum. z ang. zbiorowe, str. 703, rys. 360, zł 120.—

Hunter L. P.

ELEKTRONIKA PÓŁPRZEWODNIKOWA

Tłum. z ang. A. Królikowski, str. 732, rys. 504, tabl. 40, zł 98.—

Jonscher A. K.

PODSTAWY DZIAŁAŃ PRZYRZĄDÓW PÓŁPRZEWODNIKOWYCH

Tłum. z ang. (USA) W. Rosiński, str. 220, rys. 58, tabl. 4, zł 25.—

Do nabycia w księgarniach
„Domu Książki”

WYDAWNICTWA NAUKOWO-TECHNICZNE

Warszawa, Mazowiecka 2/4

polecają:

PORADNIK RADIO- I TELEELEKTRYKA

Praca zbiorowa pod red. J. Antoniewicza

Część B. Elementy i podzespoły	zł 25.—
Część C. Układy podstawowe	zł 20.—
Część D. Urządzenia i systemy	zł 25.—

PORADNIK MATERIAŁOZNAWSTWA ELEKTRYCZNEGO

Praca zbiorowa zł 127.—

SŁOWNIK ELEKTRYCZNY ANGIELSKO-POLSKI

Praca zbiorowa zł 98.—

SŁOWNIK ELEKTRYCZNY POLSKO-ANGIELSKI

Praca zbiorowa zł 63.—

SŁOWNIK ELEKTRYCZNY ROSYJSKO-POLSKI

Praca zbiorowa zł 30.—

MIĘDZYNARODOWY SŁOWNIK TERMINOLOGII ELEKTRYCZNEJ

w 9 językach

Dział 10. Maszyny i transformatory.

Dział 11. Przekształtniki.

Dział 12. Transduktory.

Praca zbiorowa. Zeszyt 2. zł 48.—

Do nabycia w księgarniach
„Domu Książki”